

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Thèse présentée  
à  
l'Université du Québec à Trois-Rivières

comme exigence  
au  
Doctorat (Ph D) en Biophysique

par

**SALAH BOUSSAAD**

Mise au point d'un microscope à force atomique et examen de la  
structure de films électrodéposés et Langmuir-Blodgett  
de chlorophylle a microcristalline.

Mars 1997

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Dédication

*Je dédie cet ouvrage à la mémoire de mes deux  
grand-pères ainsi que mon oncle Tayeb dit Ali.*

## Résumé

Le fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) est basé sur la détection de faibles forces qui existent entre une pointe fine et la surface d'un échantillon. Ces forces d'interaction sont répulsives lorsque la pointe entre en contact avec la surface et attractives lorsqu'elle est à une distance égale à quelques dizaines de nanomètres. L'intensité de ces forces varie entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  N et dépend surtout du mode de fonctionnement de l'AFM (mode contact ou non-contact).

D'un point de vue mécanique, l'AFM consiste en une pointe très fine attachée à un levier de forme triangulaire dont l'extrémité est fixée à un support. L'échantillon, quant à lui, est placé au-dessus d'un tube piézo-électrique qui permet d'effectuer des déplacements fins suivant les axes X, Y et Z. La déviation du levier (par rapport à sa position d'équilibre) est proportionnelle à l'intensité de la force. La constante de proportionnalité est égale à la constante de raideur du levier ( $k$ ). Cette dernière dépend de la forme géométrique et du type de matériau du levier.

La déviation du levier est détectée à l'aide d'un système de détection appelé: **capteur**. Le capteur peut détecter les mouvements du levier par l'entremise de méthodes électriques (mesure de courant tunnel ou de la capacité) ou optiques (déviation optique ou interférométrie). La déviation optique facilite l'utilisation de l'AFM en présence d'un milieu liquide. Le capteur est un élément crucial de l'AFM et doit avoir une excellente stabilité DC. Le bruit de basse fréquence et la dérive thermique sont les deux éléments principaux qui influencent directement la qualité des images AFM.

Dans le présent travail, nous avons utilisé la technique de microscopie à force atomique pour déterminer la structure de films de chlorophylle  $a$  (Chl  $a$ ) microcristalline. Nous avons préparé les films de Chl  $a$  microcristalline suivant les trois méthodes suivantes : la goutte, l'électrodéposition et la technique Langmuir-Blodgett (LB).

Le colloïde de Chl  $a$  microcristalline déposé sur le mica forme un rassemblement d'agrégats en forme de croissant (10  $\mu\text{m}$  de long). Par contre, celui déposé sur l'Au(111) est formé de successions d'agrégats de type **E** (45-100 nm de diamètre). La différence de forme entre les deux colloïdes est attribuable aux interactions électrostatiques entre les colloïdes et le substrat.

La structure d'un film électrodéposé ressemble à celle de colloïdes entassés. De plus, le film électrodéposé possède une structure polycristalline et une surface rugueuse. La structure des agrégats de type **E** et leur distribution au sein des agrégats de type **S** sont caractéristiques des propriétés optiques de la Chl  $a$  microcristalline. La distribution des agrégats de type **E** dans un film LB de Chl  $a$  microcristalline est différente de celle observée au sein des agrégats de type **S**. Elle est associée à un mélange de deux formes de Chl  $a$  ayant des maxima d'absorption à 660 et 740-745 nm.

L'étude d'un film LB, préparé à partir de Chl  $a$  dissoute dans le benzène, révèle l'existence de dimères de Chl  $a$  (3.00 nm de diamètre). Les anneaux porphyriques des deux molécules de Chl  $a$  sont inclinées de  $30^\circ$  par rapport à la surface du graphite. La distance entre les deux atomes de Mg dans un dimère est égale à 1.20 nm. Ce dimère est considéré comme un système modèle de l'orientation des deux molécules de Chl  $a$  qui forment le P680.

## Remerciements

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du centre de recherche en photobiophysique de l'Université du Québec à Trois-Rivières et ceux du département de Chimie de l'Université de Miami.

Par la présente, je désire remercier mon directeur de recherche le Dr Pierre F. Blanchet, Professeur au département de Chimie-Biologie (UQTR). Qu'il trouve ici toute ma gratitude et ma reconnaissance pour le soutien qu'il m'a accordé.

Je désire remercier également mon co-directeur, le Dr Roger M. Leblanc, Professeur et directeur du département de Chimie de l'Université de Miami (UM), pour la précieuse aide qu'il m'a accordée. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à mon père, ma mère, mon oncle Sadeck, mon frère, ma sœur et ma belle-sœur pour leur soutien, leur disponibilité et leurs encouragements. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également le Dr Nonjang Tao, assistant-professeur au département de physique de la Florida International University (FIU), ainsi que le Dr J.A. DeRose de l'Institut de Technologie de Californie pour toute l'aide qu'ils m'ont accordée durant mon séjour en Floride.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collègues du centre de recherche en photobiophysique (UQTR) et notamment Abderrahim Tazi, André Paquette et Dany Lemay. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

## Table des matières

Dédication .....	ii
Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xiv
Liste des symboles et abréviations .....	xv
 <b>I. Introduction.....</b>	 <b>1</b>
 <b>II. Objectifs de la thèse .....</b>	 <b>12</b>
 <b>III. Principes de la microscopie à force atomique.....</b>	 <b>16</b>
3.1 Introduction .....	16
3.2 Propriétés du levier et de la pointe .....	24
3.3 Les modes de fonctionnement du microscope à force atomique.....	35
3.3.1 Principe de fonctionnement du microscope à force atomique .....	35
3.3.2 Le mode contact .....	38
3.3.3 Le mode non-contact .....	41
3.4 Principes de mesure de la force d'interaction.....	44
3.4.1 Détection par la mesure du courant tunnel.....	44
3.4.2 Détection par des méthodes optiques.....	49

3.4.2.a La technique de la déviation optique .....	49
3.4.2.b La technique interférométrique .....	57
<b>IV. Matériel et Méthodes.....</b>	<b>63</b>
4.1 Préparation de films de chlorophylle $\alpha$ microcristalline .....	63
4.2 Préparation de films Langmuir-Blodgett de chlorophylle $\alpha$ .....	64
<b>V. Mise au point d'un microscope à force atomique.....</b>	<b>67</b>
5.1 Conception du senseur du microscope à force atomique.....	67
5.2 Conception du balayeur du microscope à force atomique .....	72
5.3 Circuits électroniques du microscope à force atomique .....	75
5.3.1 Circuit de mesure de la force.....	75
5.3.2 Circuits de contrôle du microscope à force atomique.....	77
5.3.2.a Circuit de contrôle de l'intensité de la force.....	77
5.3.2.b Circuit de contrôle du balayeur .....	78
<b>VI. Résultats.....</b>	<b>81</b>
6.1 Étude des films de chlorophylle $\alpha$ microcristalline .....	81
6.1.1 Structure des colloïdes déposés par la goutte sur le mica .....	81
6.1.2 Structure des colloïdes déposés par la goutte sur l'Au(111).....	87
6.1.3 Structure des colloïdes électrodéposés sur l'Au(111).....	93
6.1.3.a Films électrodéposés en milieu ambiant .....	93



6.1.3.b Films électrodéposés modifiés par l'effet de vapeur d'éthanol.....	101
6.1.4 Structure des colloïdes déposés par la technique Langmuir-Blodgett .....	105
6.2 Étude des films Langmuir-Blodgett de chlorophylle $a$ .....	111
6.2.1 Visualisation des films Langmuir-Blodgett déposés sur le graphite par microscopie à effet tunnel .....	111
6.2.2 Visualisation des films Langmuir-Blodgett déposés sur le graphite par microscopie à force atomique.....	115
<b>VII. Discussion</b> .....	<b>123</b>
7.1 La chlorophylle $a$ microcristalline .....	123
7.2 La chlorophylle $a$ .....	132
<b>VIII. Conclusion</b> .....	<b>141</b>
<b>IX. Bibliographie</b> .....	<b>144</b>
<b>X. Annexe I</b> .....	<b>158</b>

## Liste des figures

Figure 3.1: Schéma du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM) (Hansma et <i>al.</i> , 1988). .....	18
Figure 3.2: (a): Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM) (Hansma et <i>al.</i> , 1988), (b): Image de la pointe et du levier de forme triangulaire au-dessus de la surface de l'échantillon (Rugar et Hansma, 1990). .....	21
Figure 3.3: Images de microscopie électronique à balayage (SEM) de $\mu$ leviers d'AFM de forme rectangulaire (a) et triangulaire (b). La forme triangulaire augmente la rigidité latérale des $\mu$ leviers (Albrecht et <i>al.</i> , 1990). .....	31
Figure 3.4: Images de microscopie électronique à transmission (TEM) de pointes d'AFM en forme de pyramide (a) et de cône (b). La forme conique possède un rayon de courbure de $\sim 5$ nm (Park Scientific Instrument, 1993). .....	34
Figure 3.5: Courbe de la force (F) en fonction de la distance de séparation (z) entre la pointe et la surface de l'échantillon. ....	36
Figure 3.6: Schéma du montage du système de détection par la méthode de mesure du courant tunnel. ....	45
Figure 3.7: Schéma du principe de fonctionnement du système de détection par déviation optique. (b): vue de face de la photodiode à deux quadrants (Meyer et Amer, 1988). ....	51
Figure 3.8: Schéma du montage du système de détection par la méthode interférométrique. Les flèches indiquent les directions du faisceau laser incident et celui réfléchi (Rugar et <i>al.</i> , 1988). ....	58
Figure 5.1: Vue de coupe verticale du montage du microscope à force atomique (AFM). ....	68
Figure 5.2: Vue globale du montage du microscope à force atomique (AFM). ....	70

Figure 5.3: Schéma des circuits électroniques de commande du microscope à force atomique (AFM). [a]: Schéma du circuit placé dans la tête AFM, [b]: Schéma du circuit de la boucle d'asservissement et [c]: Schéma du circuit de contrôle de l'axe Z du tube piézo-électrique.....	76
Figure 6.1: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle <i>a</i> microcristalline déposés sur le mica par la méthode de la goutte. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz. Le trait discontinu noir dans l'image (d) cerne un agrégat dont le type sera défini plus loin (type S).....	83
Figure 6.2: Courbe du profil d'un colloïde de Chlorophylle <i>a</i> microcristalline déposé sur le mica. La ligne interrompue tracée dans l'image [a] indique le tracé de ce profil. ....	86
Figure 6.3: Images STM de l'Au(111) [a] et de colloïdes [b, c, d et e] de Chlorophylle <i>a</i> microcristalline déposés sur l'Au(111) par la méthode de la goutte. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à 0.45 nA, -100 mV et 2 Hz, respectivement. Le trait discontinu noir dans l'image (c) délimite un agrégat de type S. ....	88
Figure 6.4: Courbe du profil d'un agrégat de type S de Chlorophylle <i>a</i> microcristalline déposé sur l'Au(111). La ligne interrompue tracée dans l'image [a] indique le tracé de ce profil. ....	91
Figure 6.5: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle <i>a</i> microcristalline électrodéposés sur l'Au(111). L'intensité du champ électrique appliqué est égale à $25 \times 10^4$ V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 8.6 Hz. Les deux traits discontinus noirs dans l'image (d) délimitent une partie d'un agrégat de type S. Les deux segments dans l'image (c) représentent les lignes selon lesquelles les profils de la figure 6.6 ont été tracés. ....	94

Figure 6.6: Courbes de profil d'agrégats de type S de Chlorophylle $\alpha$ microcristalline électrodéposée sur l'Au(111), tracées selon les lignes interrompues (A) et (B) de l'image 6.5.c. Les courbes (a) et (b) correspondent aux lignes (A) et (B), respectivement. ....	97
Figure 6.7: Image STM de colloïdes de Chlorophylle $\alpha$ microcristalline électrodéposés sur l'Au(111). L'épaisseur du film est inférieure à 150 nm. L'intensité du champ électrique appliqué est égale à $25 \times 10^4$ V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à 0.10 nA, -100 mV et 2 Hz, respectivement.. ....	99
Figure 6.8: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle $\alpha$ exposés aux vapeurs d'éthanol pendant 10 (a) et 30 minutes (b, c, d). Les colloïdes sont électrodéposés sur l'Au(111) avec un champ électrique d'intensité égale à $25 \times 10^4$ V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz. Le trait discontinu noir dans l'image (d) délimite le bâtonnet.....	103
Figure 6.9: (a): Isotherme de pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire (A) d'une monocouche de Chlorophylle $\alpha$ microcristalline (dans l'iso-octane); (b): Spectres d'absorption en solution [courbe bleue] et de films Langmuir-Blodgett [courbe rouge] de Chlorophylle $\alpha$ microcristalline. Les films Langmuir-Blodgett sont composés de 7 monocouches transférées à une pression de surface de $20 \pm 1$ mN/m sur le quartz.....	106
Figure 6.10: Images AFM de films Langmuir-Blodgett de Chlorophylle $\alpha$ microcristalline déposés sur l'Au(111) (images a et b) et le mica (images c et d) à une pression de surface de $20 \pm 1$ mN/m. L'encadré de l'image (a) représente la surface de l'Au(111). Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz. ....	108
Figure 6.11: Isotherme de pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire (A) de la monocouche de Chl $\alpha$ à l'interface	

air/eau. La monocouche préparée à partir de Chl <u>a</u> dissoute dans le benzène est comprimée à une vitesse de $1.5 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . La concentration de la solution de Chl <u>a</u> est de $0.2 \text{ g/l}$ .	112
Figure 6.12: Images STM d'un film Langmuir-Blodgett (1 monocouche) de Chlorophylle <u>a</u> transféré sur le graphite à une pression de surface de $20 \pm 1 \text{ mN/m}$ . Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à $0.10 \text{ nA}$ , $-300 \text{ mV}$ et $2 \text{ Hz}$ , respectivement.	114
Figure 6.13: Images AFM d'un film Langmuir-Blodgett (1 monocouche) de Chlorophylle <u>a</u> transféré sur le graphite à une pression de surface de $20 \pm 1 \text{ mN/m}$ . Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre $1$ et $5 \text{ nN}$ . La vitesse de balayage est ajustée à $4.3 \text{ Hz}$ .	117
Figure 6.14: Courbes de profil de deux motifs dans un film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle <u>a</u> . Les lignes interrompues tracées dans l'image (d) de la figure 6.13 indiquent les tracés de ces profils. Les courbes (b) et (d) correspondent aux lignes (B) et (D), respectivement.	119
Figure 6.15: Courbes de profil de deux motifs dans un film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle <u>a</u> . Les lignes interrompues tracées dans l'image (d) de la figure 6.13 indiquent les tracés de ces profils. Les courbes (a) et (c) correspondent aux lignes (A) et (C), respectivement.	120
Figure 6.16: Image AFM d'un film Langmuir-Blodgett de Chlorophylle <u>a</u> modifié par la pointe lorsque l'intensité de la force dépasse $10 \text{ nN}$ . Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. La vitesse de balayage est ajustée à $4.3 \text{ Hz}$ .	122
Figure 7.1: Schéma représentatif de la structure d'un dimère de Chlorophylle <u>a</u> (Shipman et <i>al.</i> , 1976). $13^1$ correspond au groupe ceto de la Chl <u>a</u> .	130

Figure 7.2: Schéma représentatif de l'orientation des anneaux porphyriques à l'interface air/eau (a) (Chapados et Leblanc, 1983) et sur le graphite (b). Le film de Langmuir-Blodgett est transféré à une pression de surface de $20 \pm 1$ mN/m. ....	134
Figure 7.3: Arrangement de la Chl <u>a</u> à l'interface air/eau (a) et dans le film de Langmuir-Blodgett (b). Les rectangles bleus sont des représentations "vue de dessus" intuitées des arrangements de la Chl <u>a</u> . ....	136
Figure 7.4: Formation de film mince d'eau au-dessus du film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle <u>a</u> . ....	139
Figure 10.1: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] du support de la diode laser. ....	159
Figure 10.2: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] de la tête AFM. ....	160
Figure 10.3: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] du support mobile de la tête AFM. ....	161
Figure 10.4: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] du support fixe de la tête AFM. ....	162
Figure 10.5: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] de l'anneau qui supporte le tube piézo-électrique. Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de dessus et de coupe de l'espaceur fixé au support fixe de la tête AFM. ....	163
Figure 10.6: Vue de face [a] et vue de gauche [b] du guide du porte pointe. Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de face et de droite du porte pointe. ....	164
Figure 10.7: Vue de face [a] et vue de coupe [b] du support du système de translation de la photodiode. Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de face et de coupe du guide du tube de la photodiode. ....	165
Figure 10.8: Vue de face [a] et vue de coupe [b] du support de la photodiode. La vue de coupe [c] représente le tube qui supporte les connexions électriques de la photodiode. ....	166

### Liste des tableaux

Tableau 3.1: Dimensions et propriétés mécaniques de $\mu$ leviers d'AFM construits à partir de $\text{SiO}_2$ ou de $\text{Si}_3\text{N}_4$ (Albrecht et <i>al.</i> , 1990). .....	32
Tableau 3.2: Comparaison entre la technique de détection par mesure de courant tunnel et celle par mesure de capacité. ....	48
Tableau 3.3: Comparaison entre les techniques de détection par déviation optique et par interférométrie. ....	61

### Liste des symboles et abréviations

$A$ :	Aire moléculaire
$\alpha$ :	Angle d'inclinaison
$A_B$ :	Amplitude du potentiel électrique
AFM:	Microscope à force atomique
$C$ :	Capacité électrique
$C$ :	Constante de proportionnalité
Chl $\underline{a}$ :	Chlorophylle $\underline{a}$
$d$ :	Distance de séparation entre le $\mu$ levier et la photodiode
$\delta$ :	Déviaton du faisceau laser réfléchi
$\Delta f$ :	Bande passante
$\Delta s$ :	Déplacement de la tache laser
$\Delta U$ :	Différence de tension
$e$ :	Charge d'un électron
$e$ :	Épaisseur du $\mu$ levier
$E$ :	Module d'élasticité
EFM:	Microscope à force électrostatique
$e_p$ :	Épaisseur du tube piézo-électrique
$\varepsilon_p$ :	Permittivité diélectrique de la pointe
$\varepsilon_s$ :	Permittivité diélectrique de l'échantillon
$F$ :	Force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon
$f$ :	Fréquence de vibration
$F_A$ :	Force au point A
$F_B$ :	Force au point B
$f_B$ :	Fréquence de modulation du potentiel électrique
$F_C$ :	Force au point C
$F_D$ :	Force au point D
$f_r$ :	Fréquence de résonance
$F_S$ :	Force statique
$\phi_c$ :	Diamètre de la tache laser au-dessus du $\mu$ levier
$\phi_d$ :	Diamètre de la tache laser formée sur la photodiode
$\phi_f$ :	Diamètre de la fibre optique
$\phi_p$ :	Diamètre du tube piézo-électrique
$G_D$ :	Gain de l'amplificateur de différence
$h$ :	Constante de Planck
$H$ :	Hauteur d'un grain rectangulaire de Chl $\underline{a}$
HOPG:	Graphite pyrolitique hautement orienté
$\eta$ :	Réponse spectrale de la photodiode
$I_{ph}$ :	Photocourant généré par les cellules photovoltaïques de Chl $\underline{a}$



$I_{ph(i)}$ :	Photocourant généré par les différentes parties de la photodiode
$I_{sh}$ :	Courant de grenaille
$I_t$ :	Courant tunnel
$I-V$ :	Convertisseur courant-tension
$j$ :	Densité du courant tunnel
$\varphi$ :	Fonction de travail moyenne
$K$ :	Constante de Boltzmann
$k$ :	Constante de raideur d'un $\mu$ levier
$k'$ :	Constante de raideur d'un $\mu$ levier perturbé
$k_{min}$ :	Limite inférieure de la constante de raideur
$l$ :	Largeur du $\mu$ levier
$L$ :	Longueur du $\mu$ levier
LB:	Langmuir-Blodgett
$\lambda$ :	Longueur d'onde du faisceau laser
$m_c$ :	Masse du $\mu$ levier
MFМ:	Microscope à force magnétique
$P$ :	Puissance du faisceau laser réfléchi
Phe $\alpha$ :	Phéophytine $\alpha$
PS I:	Photosystème I
PS II:	Photosystème II
$\Pi$ :	Pression de surface
$Q$ :	Facteur de qualité
$R$ :	Résistance électrique
$\rho$ :	Masse volumique
$R_f$ :	Réflexivité de la fibre optique
$R_L$ :	Réflexivité du $\mu$ levier
$R_i$ :	Rayon de courbure de la pointe
$S/N$ :	Rapport signal sur bruit
SEM:	Microscopie électronique à balayage
$S_r$ :	Vitesse de balayage
SPM:	Microscopie à balayage de sonde
STM:	Microscope à effet tunnel
$S_z$ :	Dimension de l'image
$T$ :	Température
$T_{amb}$ :	Température ambiante
TEM:	Microscopie électronique à transmission
UHV:	Vide ultra poussé
$U_i$ :	Tension électrique
$V$ :	Tension électrique appliquée entre la pointe tunnel et l'échantillon
$X$ :	Abscisse de la pointe
$Y$ :	Ordonnée de la pointe
$z$ :	Distance de séparation entre la pointe et la surface de l'échantillon
$z_A$ :	Déviatiоn maximale du $\mu$ levier

$z_{min}$ :	Déplacement minimal détectable
$z_0$ :	Amplitude de vibration du $\mu$ levier
$Z_r$ :	La plage Z de l'image
$z_s$ :	Déplacement statique du $\mu$ levier
$z_{th}$ :	Amplitude de vibration thermique

## Chapitre I

### **I. Introduction**

Depuis son invention, en 1986, le microscope à force atomique (AFM: *Atomic Force Microscope*) ne cesse de se développer comme un outil d'observation de la surface d'échantillons à très haute résolution (Ohnesorge et Binnig, 1993; Rugar et Hansma, 1990; Zasadzinski, 1989; Binnig et *al.*, 1986). L'AFM possède la capacité de visualiser la topographie de la surface avec une résolution qui atteint facilement l'échelle du nanomètre (nm). En plus de la topographie, l'AFM est capable de visualiser et même de suivre l'évolution de certains processus chimiques en temps réel (Chen et Gewirth, 1992; Erlandsson et *al.*, 1991; Manne et *al.*, 1991). L'AFM appartient à une catégorie de microscopes qui fonctionnent suivant le principe de sonde. Le mode de fonctionnement de l'AFM est similaire à celui du microscope à effet tunnel (STM: *Scanning Tunneling Microscope*), mais ses applications ne se limitent pas à l'étude de matériaux conducteurs comme dans le cas du STM (Ogletree et Salmeron, 1990; Binnig et Rohrer, 1982). En effet, l'AFM est capable d'examiner la surface de matériaux semi-conducteurs ou isolants.

L'AFM détermine la topographie de la surface par la mesure du champ de forces présent entre la sonde (une pointe fine) et la surface de l'échantillon. L'utilisation de la force, pour observer la surface, est un concept général qui peut être appliqué aux forces électrostatiques (Stern et *al.*, 1988), magnétiques (Martin et Wickramasinghe, 1987), ainsi qu'aux forces d'interaction de type van der Waals (Martin et *al.*, 1987). L'AFM est le microscope permettant d'utiliser les forces de van der Waals ou les forces répulsives. Par

contre, les microscopes qui utilisent les forces électrostatiques et magnétiques sont l'EFM (*Electrostatic Force Microscope*) et le MFM (*Magnetic Force Microscope*), respectivement. L'identification SPM (*Scanning Probe Microscope*) regroupe l'ensemble des microscopes à balayage de sonde.

Dans un balayage, la pointe de l'AFM effleure la surface de l'échantillon et suit le relief de sa topographie. Ce mouvement de va-et-vient de la pointe forme une image qui représente la topographie de la surface. La grande sensibilité de l'AFM permet la détection de forces d'intensité faible ( $10^{-9}$ - $10^{-12}$  N) et évite, dans plusieurs cas, la destruction de la surface. Le pouvoir de l'AFM s'est amélioré depuis l'utilisation de techniques de microfabrication dans la conception de très petits leviers dotés de pointes très fines. En effet, la forme et les dimensions de la pointe déterminent la résolution latérale et verticale du microscope. Par contre, celles du levier déterminent la résolution en force du microscope.

L'AFM peut atteindre la résolution de l'échelle atomique lorsque la pointe balaie la surface de l'échantillon en mode contact. Ce mode de fonctionnement correspond au cas où la pointe touche physiquement la surface. Un des grands avantages de l'AFM est sa versatilité. En effet, il est capable d'opérer dans l'air, sous vide ou en milieu liquide (Butt, 1991; Gould et *al.*, 1990; Marti et *al.*, 1987). Ce dernier avantage facilite son application à l'étude de matériaux fragiles, tels que les molécules biologiques (Bustamante et *al.*, 1994; Hansma et Hoh, 1994; Morris, 1994; Prater et *al.*, 1991). Il permet, entre autres, l'examen de matériaux biologiques dans des conditions semblables à celles *in vivo*, c'est-à-dire un environnement physiologique. De plus, le fonctionnement de l'AFM en milieu liquide

améliore le contrôle de l'intensité de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Ceci n'est pas le cas des microscopes électroniques à balayage (SEM: *Scanning Electron Microscope*) et à transmission (TEM: *Transmission Electron Microscope*) où l'examen de la surface nécessite la présence du vide. Cette méthode soumet les matériaux biologiques à un stress énorme et nécessite l'adaptation des échantillons à cet environnement. La complexité de ce système rend parfois l'interprétation des résultats, en l'occurrence les images SEM ou TEM, difficile. En contre partie, l'AFM ne nécessite ni de préparation spécifique de l'échantillon, ni d'accommodation spéciale. Il est capable d'examiner toutes les catégories de films déposés sur les différents substrats.

L'examen de la surface de matériaux conducteurs ou isolants a révélé des détails de la structure de la surface à l'échelle atomique. Les premières surfaces examinées par l'AFM furent celles de matériaux inorganiques comme le graphite (HOPG: *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), l'Au(111), le mica et le chlorure de sodium (NaCl).

Dans le cas du HOPG (Sugawara et *al.*, 1990), la mesure du diamètre des atomes de carbone ainsi que les distances interatomiques confirment la précision de l'AFM. Manne et *al.* (1990) ont obtenu des images AFM qui montrent clairement la structure cristalline caractéristique de la surface de l'Au(111). D'autre part, les images obtenues en balayant la surface du mica en présence d'un milieu aqueux démontrent l'importance d'utiliser l'AFM dans un milieu liquide (Drake et *al.*, 1989). Meyer<sup>†</sup> et Amer (1990) ont obtenu des images AFM de la surface de cristaux de sel (NaCl) qui confirment la structure cubique à face centrée déterminée par la technique de rayons X. Cette étude montre l'importance de

l'AFM et son efficacité à produire des résultats de grande importance d'un point de vue cristallographique.

L'examen de matériaux organiques, notamment les matériaux biologiques, suscite un grand intérêt de la part de beaucoup de chercheurs, y compris les biologistes. A ce niveau, l'AFM a permis une observation directe de la topographie des fragments de l'acide désoxyribonucléique (ADN) déposés sur différents substrats. Plusieurs chercheurs ont atteint, à l'aide de l'AFM, une résolution qui a permis la reconnaissance de nucléotides (Henderson, 1992; Vesenka et *al.*, 1992; Hansma et *al.*, 1991; Weisenhorn<sup>†</sup> et *al.*, 1990). De nos jours, l'intérêt d'utiliser l'AFM pour étudier l'ADN réside dans la détermination de ses différentes séquences d'acide nucléiques. Toutefois, il reste à résoudre tous les problèmes reliés au déplacement des fragments d'ADN sur les substrats.

L'étude de la topographie de membranes pourpres, dans l'air et en milieu liquide, montre l'effet du milieu environnant sur la structure de la membrane (Butt et *al.*, 1991). Il semble que les membranes examinées dans l'air présentent des fissures, alors que celles plongées dans un tampon sont intactes. Cette étude a permis de déterminer l'arrangement hexagonal des molécules de bactériorhodopsine dans la membrane pourpre. La résolution atteinte par l'AFM dans ce cas est égale à 1.1 nm.

L'étude de la topographie de certains virus a également fait partie du menu de l'AFM. Kolbe et *al.* (1992) ont examiné la structure externe du Bactériophage *T4* et ils ont observé des particules de virus entourées de plusieurs fragments d'ADN. Il semble que celles-ci

tendent parfois à former de grands agrégats. Il en est de même pour les protéines déposées sur les substrats.

Les études réalisées sur l'actine *f* (Braunstein, 1995; Henderson et *al.*, 1992; Weisenhorn et *al.*, 1990), le cytochrome *f* (Tazi et *al.*, 1996), la fibrine (Drake et *al.*, 1989) et l'immunoglobuline (Lin et *al.*, 1990) confirment la tendance des protéines à former des agrégats. Par exemple, dans le cas de la fibrine, l'étude, établie en temps réel et en milieu aqueux, montre que la présence de l'enzyme thrombine déclenche le processus de la polymérisation responsable de la formation de caillot dans le sang. Toutefois, dans le cas de la myosine, Hallett et *al.* (1995) ont visualisé une particule de cette protéine en présence du glycérol. Il apparaît que les molécules de myosine possèdent deux têtes attachées à une longue queue de longueur égale à 155 nm. Leurs résultats sont en bon accord avec ceux déterminés à l'aide de la microscopie électronique (Mould et *al.*, 1985).

L'étude de la topographie de films Langmuir-Blodgett (LB) démontre de nouveau le pouvoir de l'AFM : celui de produire des images qui décrivent la structure de différentes surfaces à l'échelle moléculaire. La simplicité et la sensibilité de l'AFM confirment sa supériorité vis-à-vis l'ensemble des techniques utilisées dans l'examen des films LB, notamment les rayons X et la diffraction d'électrons. Le nombre de travaux réalisés sur les films LB à l'aide de l'AFM est énorme et montre que l'arrivée de ce microscope a enrichi ce domaine de recherche. Dans cet ouvrage, nous allons citer seulement quelques exemples, mais pour consulter l'ensemble des travaux effectués récemment, nous référons le lecteur à revoir l'étude de DeRose et Leblanc (1995).

L'acide arachidique (A) et ses dérivés sont des molécules usuelles pour la technique LB ; molécule référence. L'étude de la topographie de leurs films LB a été un apport important au développement de l'AFM. Schwartz et *al.* (1992) ont examiné la structure de films LB de l'arachidate de cadmium ( $\text{CdA}_2$ ) dans l'air et en milieu aqueux. Les images AFM obtenues de ces films ont une résolution à l'échelle moléculaire. Elles montrent la dépendance du changement d'organisation, dans le film LB, en fonction du nombre de monocouches transférées sur le substrat. L'utilisation de l'AFM a également permis la visualisation de défauts de surface dans les films LB de  $\text{CdA}_2$  (Fuchs et *al.*, 1992). D'un autre côté, Zasadzinski et *al.* (1994) ont examiné la structure de la surface des films LB préparés à partir de différents dérivés d'acide arachidique, en particulier l'arachidate de cadmium ( $\text{CdA}_2$ ), l'arachidate de calcium ( $\text{CaA}_2$ ), l'arachidate de manganèse ( $\text{MnA}_2$ ) et l'arachidate de barium ( $\text{BaA}_2$ ). Cette étude révèle les différents types de structure cristalline des films LB en fonction du type de métal lié à la molécule d'acide gras. Ceci montre l'importance de la technique LB au niveau de la préparation de films organisés avec différentes structures cristallines.

L'étude de molécules biologiques impliquées dans le processus de la photosynthèse est d'un grand intérêt car elle permet la compréhension et probablement l'interprétation de certains phénomènes qui, de nos jours, restent obscurs. Parmi ceux-ci, je cite le problème relié à l'état de la chlorophylle  $a$  ( $\text{Chl } a$ ) dans la membrane photosynthétique. L'étude de la structure de la molécule de  $\text{Chl } a$  ainsi que son milieu environnant sont importants et nécessaires à la détermination de son état au sein de la membrane photosynthétique.



La Chl a est un pigment qui se trouve dans les deux centres réactionnels de la membrane photosynthétique, le photosystème I (PS I) et le photosystème II (PS II), où elle agit comme un donneur d'électrons (Mathis et Rutherford, 1987). Cette activité de la Chl a montre facilement le rôle important qu'elle joue dans la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique. La Chl a sous forme monomérique a un coefficient d'extinction élevé dans le domaine du visible et surtout aux courtes longueurs d'onde. De plus, sa fluorescence est relativement intense lorsqu'elle est en solution, son rendement quantique atteint facilement  $\sim 0.3$  (Karukstis, 1991). Toutefois, la Chl a, telle que présente dans la membrane photosynthétique, possède une faible fluorescence comparée à celle en solution (Katz, 1994). Cette donnée expérimentale suggère que la Chl a sous forme monomérique est une espèce plutôt rare dans la membrane photosynthétique.

La Chl a présente dans les feuilles vertes absorbe dans la zone rouge du spectre de la lumière et principalement à 680 nm. Par contre, celle extraite et dissoute dans un solvant organique (p. ex., acétone ou éthanol) a un maximum d'absorption situé à environ 660 nm. Cette observation a attiré l'attention de plusieurs chercheurs qui associent ce phénomène à l'existence de différentes formes de Chl a. Les études spectroscopiques (Goedheer, 1966) indiquent la présence de plusieurs formes de Chl a, i.e. monomère, dimère, oligomère et microcristalline. L'atome de magnésium (Mg), qui se trouve au centre de l'anneau porphyrrique de la molécule de Chl a, est avide d'électrons : il a un comportement électrophile. De plus, il joue un très grand rôle dans l'auto-assemblage des molécules de Chl a. La présence de la fonction ceto carbonyle au sein de la molécule constitue une autre

force capable de provoquer l'auto-assemblage de la Chl a (Katz, 1994). En générale, l'agrégation de la Chl a existe sous plusieurs formes et elle est attribuable aux interactions intermoléculaires (Chl a — Chl a) ainsi qu'aux interactions causées par un médiateur entre les différents anneaux de Chl a (Agostiano et *al.*, 1991; Frackowiak et *al.*, 1992). Le médiateur étant une espèce qui interagit avec une ou plusieurs molécules de Chl a.

La formation de Chl a microcristalline a été constatée il y a longtemps par Jacobs et *al.* (1953). Cette forme nécessite la présence de molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) et son apparition résulte en un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge, soit entre 740 - 745 nm (Jacobs et *al.*, 1957). Le Mg est impliqué dans la formation de microcristaux puisque la cristallisation de la phéophytine a (Phe a) ne nécessite pas la présence de molécules d'eau. Rappelons que la Phe a est une molécule de structure semblable à celle de Chl a mais dépourvue de Mg.

La procédure d'électrodéposition, développée par Tang<sup>†</sup> et *al.*, (1975), a permis la déposition de microcristaux de Chl a sur des électrodes métalliques telles que l'aluminium (Al), le chrome (Cr), l'argent (Ag) et l'or (Au). Cette technique de fabrication a notamment ouvert la porte à l'étude de propriétés électriques et photoélectriques de films électrodéposés de Chl a microcristalline (Nasr et *al.*, 1995; Boussaad et *al.*, 1993; Kassi et *al.*, 1993; Oueriagli et *al.*, 1992; Corker et Lundström, 1978; Tang et Albrecht, 1975).

Il semble que les films électrodéposés de Chl a ne sont pas capables de fournir une efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique comparable à celle observée au niveau de la membrane photosynthétique. L'ensemble de ces études lie ce

comportement à la structure du film électrodéposé de Chl  $\alpha$  ainsi qu'aux interfaces métal/film. Ceci représente une motivation pour l'examen de la structure du film électrodéposé de Chl  $\alpha$  à l'aide de techniques microscopiques à haute résolution.

Dans le présent travail, nous utilisons la technique de microscopie à force atomique pour déterminer la structure des colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline ainsi que la topographie de la surface de films préparés par la méthode d'électrodéposition. Nous allons examiner la topographie des colloïdes déposés sur les différents substrats, i.e. mica, Au(111) et HOPG. Cette méthode nous permet de déterminer, pour la première fois, la structure des colloïdes avec une résolution inégalée. De plus, l'utilisation de différents types de substrat peut nous aider à caractériser et même identifier le type d'interaction entre les colloïdes de Chl  $\alpha$  et le substrat. Nous devons rappeler que les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline sont chargées positivement et que la surface du film d'Au(111) est caractérisée par la présence d'un champ électrique dirigé vers l'extérieur. La détermination de la structure du film électrodéposé de Chl  $\alpha$  est très importante car elle peut fournir des informations concernant la présence de défauts de surface qui jouent probablement le rôle de pièges de porteurs de charge (Boussaad, 1991). Ces derniers peuvent être la principale cause responsable de la faible efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques de Chl  $\alpha$ .

L'interaction des colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline avec un excès de molécules d'eau cause une diminution du maximum d'absorption situé à 740 nm. Cette observation s'accompagne de changements de structure au niveau des colloïdes de Chl  $\alpha$ . L'examen de films LB, préparés à partir de la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline, permet la visualisation

des changements de structure causés par l'étalement de colloïdes de Chl a microcristalline à l'interface air/eau. Les films LB peuvent être utilisés comme modèle pour décrire la forme de Chl a qui résulte de l'interaction Chl a — H<sub>2</sub>O.

L'existence de plusieurs formes de Chl a (différents types d'agrégats de Chl a) dépend de plusieurs paramètres, notamment le milieu qui entoure les molécules de Chl a. Les solutions de Chl a possèdent toutes des propriétés optiques qui dépendent fortement du type de solvant. Ces changements de propriétés (déplacements de maximums d'absorption) appuient la tendance que possède la Chl a à se lier différemment en présence d'un solvant particulier. Notons que l'assemblage de molécules de Chl a résulte souvent dans la formation de très larges agrégats (Boussaad et *al.*, 1996; Boussaad et *al.*, 1995).

La Chl a dissoute dans le benzène forme une solution dont les propriétés optiques sont différentes de celles de la Chl a microcristalline. Cette solution est caractérisée par un maximum d'absorption situé à 660 nm. Notons que ce maximum est décalé de 20 nm vers le bleu par rapport au maximum d'absorption situé à 680 nm qui est caractéristique de la forme de Chl a présente dans la membrane photosynthétique. L'observation du déplacement de maximums d'absorption vers le rouge au niveau des systèmes *in vitro*, comme les monocouches et les films LB, montre l'importance et l'utilité de ces systèmes dans l'étude de modèles qui représentent le système *in vivo*.

La technique LB est capable de former des films de Chl a de très bonne organisation et grand empilement. L'examen de films LB de Chl a, préparés à partir de Chl a dissoute dans le benzène, peut nous aider à déterminer l'état d'agrégation de la Chl a et même établir un

modèle qui représente l'arrangement des molécules de Chl  $\alpha$  dans le piège photosynthétique du PS II (Boussaad<sup>†</sup> et *al.*, 1996). Dans cette partie de l'étude de films LB de Chl  $\alpha$ , nous allons examiner la structure d'une monocouche de Chl  $\alpha$  transférée à une pression de surface ( $\Pi$ ) égale à  $20 \pm 1$  mN/m sur le HOPG.

## Chapitre II

### II. Objectifs de la thèse

Antérieurement, nous avons effectué une étude de l'effet de la température ( $T$ ) sur les propriétés électriques et photoélectriques de cellules photovoltaïques de Chl  $\alpha$  (Boussaad, 1991). Nous avons mesuré la dépendance du photocourant ( $I_{ph}$ ), généré par les cellules de type Al/Chl  $\alpha$ /Ag, en fonction de la température ( $T$ ). Il apparaît que cette dépendance est différente de celle connue pour le cas de jonctions formées par deux semi-conducteurs de types p et n ou les contacts de type métal/semi-conducteur. En effet, le photocourant ( $I_{ph}$ ) de cellules de Chl  $\alpha$  microcristalline présente un comportement inhabituel à celui de cellules conventionnelles comme celles à base de matériaux inorganiques (silicium).

Dans une série de mesures, le photocourant augmente avec la diminution de la température jusqu'à -8 °C, ensuite il diminue de nouveau avec la température (Boussaad et al., 1993; Boussaad, 1991). Il faut noter que la variation de la température se situait entre +20 et -25 °C. La mesure de la pente des courbes  $\text{Ln}(I_{ph}) = f(1/T)$  donne des valeurs positive ( $\sim 0.20$  eV) et négative ( $\sim -0.18$  eV) pour l'énergie d'activation (les valeurs négatives sont inhabituelles). Il semble que la structure du film électrodéposé est en majeure partie responsable de ce comportement inhabituel du photocourant. Pour appuyer cette explication, il est nécessaire de vérifier si une corrélation existe entre la structure du film électrodéposé et le comportement du photocourant. Ceci nécessite l'examen du film électrodéposé de Chl  $\alpha$  à l'aide de techniques microscopiques capable d'atteindre des résolutions à l'échelle moléculaire.

Récemment, deux nouvelles techniques de microscopie (STM & AFM) ont démontré leur capacité à révéler la topographie de certaines surfaces à l'échelle atomique. Ces deux techniques, basées sur le principe de balayage de la surface par une pointe fine, sont simples d'utilisation et reflètent directement la structure de la surface d'un échantillon. L'utilisation de l'AFM pour l'étude de matériaux biologiques a connu une grande révolution pendant la fin des années 80 et le début des années 90 (DeRose et Leblanc, 1995). Cette grande activité de recherche a beaucoup contribué au développement du microscope à force atomique.

La compréhension du principe de fonctionnement de l'AFM est nécessaire à l'obtention de bon résultats ainsi qu'à l'analyse des images représentant la topographie de la surface. La mise en oeuvre de la présente étude a été menée conformément au synoptique suivant :

1. Mise au point d'un microscope à force atomique. Les raisons qui nous motivent pour mettre au point cet instrument sont nombreuses et parmi celles-ci, je cite les suivantes :
  - 1.a Constitution de base solide de connaissance approfondies de la technique de microscopie à force atomique (AFM).
  - 1.b Acquisition de l'instrument à un prix de revient réduit, comparé à celui de compagnies privées (~ 130,000.00 US\$).
  - 1.c Adaptation facile du microscope au type de travail de recherche.

2. Détermination de la structure de différents types de films de Chl a, incluant les films déposés par la technique de la goutte, les films électrodéposés et les films LB.
3. Détermination des différentes formes d'agrégat de Chl a en fonction du type de substrats : HOPG, mica, Au(111).
4. Détermination de l'influence de la nature du solvant sur l'agrégation de Chl a (iso-octane, éthanol et benzène).
5. Établir la corrélation entre la structure d'un film électrodéposé de Chl a à ses propriétés électriques et photoélectriques.

Pour accomplir ce projet de recherche, nous avons procédé dans un premier temps à la mise au point d'un AFM permettant l'étude de matériaux biologiques, surtout des matériaux photosensibles. L'étude de différents films de Chl a microcristalline (ceux cités dans #2) peut révéler les différentes formes d'agrégat de la Chl a. L'utilisation de trois sortes de substrat est reliée à la caractérisation des interactions entre les colloïdes et le substrat. Notons que ces interactions contrôlent l'adsorption des colloïdes de Chl a et déterminent souvent leur forme. La visualisation de la topographie de films électrodéposés de Chl a représente une étape intéressante de cette étude puisqu'elle nous permet d'établir la corrélation entre la structure du film électrodéposé et ses propriétés électriques.

L'étude de l'effet de vapeurs d'éthanol sur la structure de films électrodéposés permet la détermination et la caractérisation de l'interaction entre les colloïdes de Chl a et les molécules d'éthanol. D'autre part, la préparation de films Langmuir-Blodgett à partir de Chl



a dissoute dans le benzène nous permet d'examiner un système modèle dont les propriétés optiques sont similaires au système *in vivo*.

## Chapitre III

### III. Principes de la microscopie à force atomique

#### 3.1 Introduction

Les électrons d'un métal ne sont pas strictement confinés à l'intérieur du volume limité par la couche d'atomes de la surface, mais forment des nuages qui s'étendent, de quelques Angströms, au-delà de la surface. Cela signifie que les électrons ont une chance de se trouver en dehors du métal. La probabilité de leur existence au-delà de la surface décroît de façon exponentielle en fonction de la distance du métal. En conséquence, la densité de charges libres n'est pas strictement nulle à l'extérieur de la surface du métal, mais décroît considérablement en dehors de celle-ci.

La mécanique quantique décrit très bien le problème des électrons situés dans deux différents métaux séparés par un espace vide. Elle met en évidence la possibilité qu'ont les électrons à passer d'un métal à un autre. Ce passage d'électrons se fait suivant le mécanisme connu sous le nom d'effet tunnel si les deux métaux sont suffisamment proches l'un de l'autre et soumis à l'effet d'une tension électrique ( $V$ ). Ces deux dernières conditions doivent être satisfaites simultanément pour permettre le passage des électrons en forme de courant électrique appelé courant tunnel ( $I_t$ ).

Une étude complète de ce phénomène montre que la dépendance de  $I_t$  en fonction de la distance de séparation  $z$  est de type exponentielle. L'équation (3.1) donne la dépendance de  $I_t$  en fonction de  $z$ , où  $V_\phi$  représente la moyenne des fonctions de travail des deux métaux et  $C$  la constante de proportionnalité.

$$I_t = \left( \frac{V}{z} \right) \cdot \exp^{-(C \cdot z \sqrt{\phi})} \quad (3.1)$$

Dans le STM, une pointe très fine est approchée vers la surface de l'échantillon conducteur jusqu'à ce que la distance de séparation, entre la pointe et la surface, soit de l'ordre de 1 nm (Chen, 1993; Tersoff et Lang, 1993; Ogletree et Salmeron, 1990; Zasadzinski, 1989; Binnig et Rohrer, 1982). En considérant cette position favorable, l'application d'une tension électrique à la pointe, par rapport à l'échantillon, cause un passage d'électrons par effet tunnel à travers la jonction pointe/air/échantillon. La direction de  $I_t$  dépend du signe de la différence de tension électrique entre la pointe et l'échantillon.

La figure 3.1 montre le schéma du principe de fonctionnement d'un STM et donne l'emplacement de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. Le contrôle de la position de la pointe est effectué par un système très précis commandé par un asservissement électronique. Le pouvoir énorme d'amplification généré par la dépendance exponentielle  $I_t = f(z)$  permet au STM de mesurer les petits déplacements de la pointe. Ceci facilite la détection de différents niveaux topographiques de la surface. Le déplacement de la pointe suivant le plan de la surface (X,Y) génère des changements de courant tunnel qui reflètent la structure topographique et électronique de la zone balayée. Le balayage en mode hauteur constante, celui où le courant tunnel est maintenu constant, forme une image de la surface

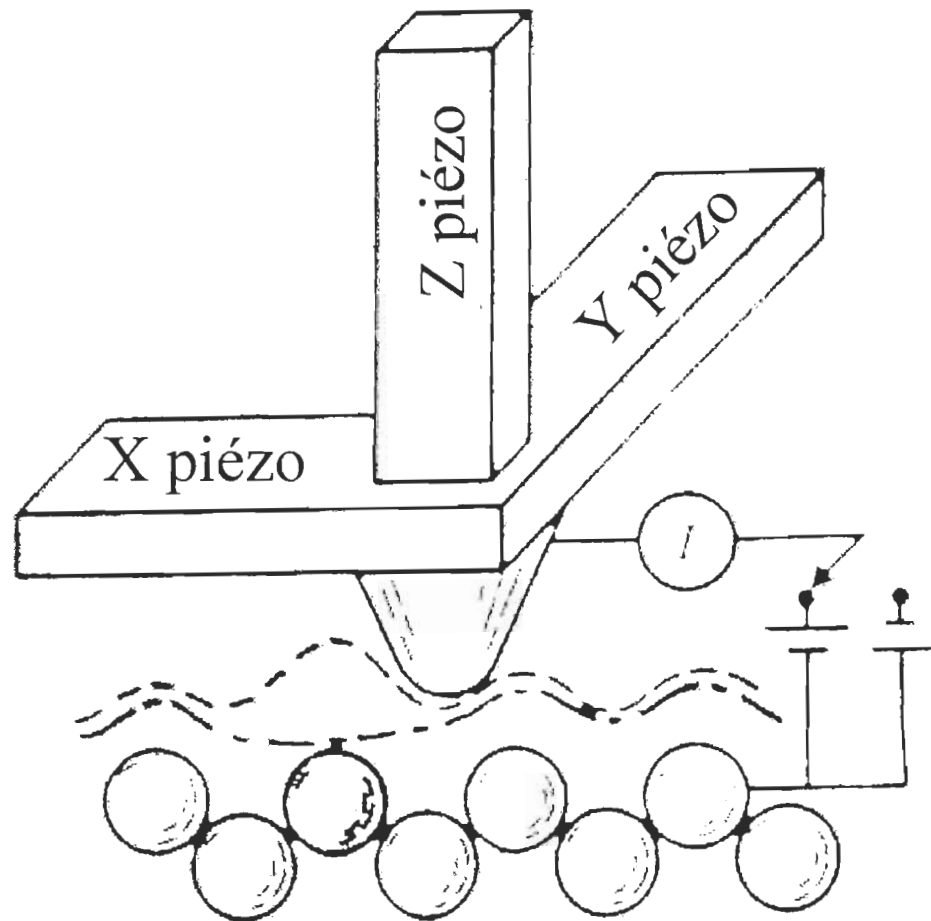


Figure 3.1: Schéma du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM) (Hansma *et al.*, 1988).

qui est une fonction de type  $I_t = f(X,Y)$ . La nature de la coordonnée  $Z$  de l'image dépend du mode de fonctionnement du STM. Les images STM donnent une représentation du relief de la surface en 3 dimensions.

Le STM est capable de fournir des images de la surface avec une résolution à l'échelle atomique. Dans les meilleures conditions de fonctionnement, le STM est capable d'atteindre une résolution latérale de 0.1 Å et une résolution verticale de l'ordre de 0.01 Å. Depuis son invention, le STM est utilisé pour observer la structure cristalline de la surface de plusieurs cristaux conducteurs ou semi-conducteurs, comme le Ge(111) (Feenstra, 1991; Feenstra et *al.*, 1991), le Si(111) (Boland, 1991; Boland, 1990), l'Au(111) (Barth et *al.*, 1990 ) et le Si(100) (Hamers et *al.*, 1987). Dans l'ensemble, le STM a révélé plusieurs détails de la structure de surface avec une résolution à l'échelle atomique.

L'application du STM à l'étude de matériaux biologiques a permis l'examen de la gramicidine *S* (Brown et You, 1991), de la guanine (Heckl et *al.*, 1991), de fragments d'ADN (Driscoll et *al.*, 1990), de membranes pourpres (Fisher et *al.*, 1990), d'acides nucléiques (Dunlap et Bustamante, 1989) et de phosphorylase kinase (Edstrom et *al.*, 1989). Notons que dans l'ensemble de ces travaux, le STM est utilisé à l'air ambiant. D'autre part, l'examen de matériaux biologiques en milieu liquide nécessite la protection de la pointe contre les courants de Faraday d'intensité 100 fois plus grande que le courant tunnel (Lindsay et *al.*, 1989). Ceci complique la procédure expérimentale et rend parfois l'utilisation du STM très difficile. De plus, la faible conductivité électrique, caractéristique aux matériaux biologiques, limite souvent l'application du STM à l'étude de leur surface

dans des conditions similaires à celles *in vivo*. Aussi, la faible distance ( $\sim 1$  nm), nécessaire au passage du courant tunnel  $I_t$ , rend l'intensité de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon comparable ou même supérieure à l'intensité des forces interatomiques (Mate et *al.*, 1989). Ces forces sont dues aux interactions qui existent entre les atomes de la pointe STM et ceux de la surface de l'échantillon. Malheureusement, cette interaction entre la pointe et l'échantillon est non-contrôlable au niveau du STM et parfois elle devient un grand obstacle dans l'étude de matériaux fragiles, comme les matériaux biologiques. L'étude de ce phénomène a probablement aidé les inventeurs du STM (Binnig et Rohrer, 1982) à mettre au point un système comparable qui tient compte de la force entre la pointe et l'échantillon ; il s'agit du microscope à force atomique (AFM).

Dans l'AFM, la pointe est attachée à un levier de longueur ( $L$ ) et de raideur ( $k$ ) (Binnig et *al.*, 1986). Le levier est placé de sorte que son axe principal de symétrie soit parallèle au plan de la surface de l'échantillon. De l'autre côté, la pointe est fixée à l'extrémité libre du levier de telle sorte que son axe de symétrie est perpendiculaire au plan de la surface. Cet assemblage, de pointe et de levier, est fixé à un support de la tête du microscope par l'intermédiaire de la deuxième extrémité du levier.

La figure 3.2 montre un schéma de la pointe et du levier ainsi que leur positionnement par rapport à la surface de l'échantillon (Hansma et *al.*, 1988). Lorsque cet assemblage est amené à proximité de la surface de l'échantillon (distance de séparation de quelques dizaines de nm), l'intensité des forces d'interaction, entre la pointe et la surface de l'échantillon,

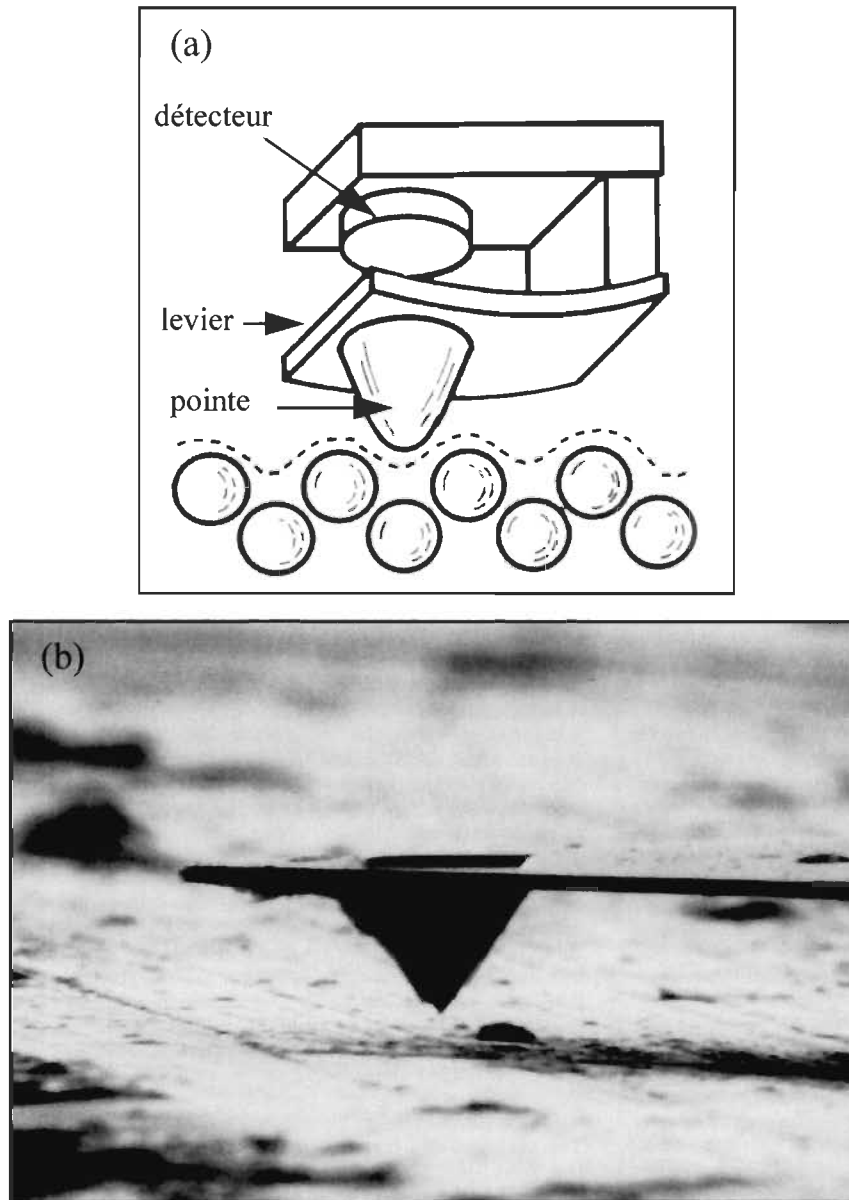


Figure 3.2: (a): Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM) (Hansma et *al.*, 1988), (b): Image de la pointe et du levier de forme triangulaire au-dessus de la surface de l'échantillon (Rugar et Hansma, 1990).

commence à devenir importante. L'effet de ces forces cause des mouvements de la pointe suivant le plan vertical. Ceci se traduit par des déplacements du levier suivant le même plan.

La procédure d'approche de la pointe est établie par un système précis et similaire à celui du STM. Ce système est aussi contrôlé par un asservissement électronique. De plus, la mesure de petits mouvements du levier nécessite une technique de détection sensible, efficace et simple. Le déplacement de la pointe selon le plan de la surface (balayage de la surface) décrit, de manière semblable à celle du STM, la topographie de la surface. Le balayage de la pointe AFM se fait en mode force constante (mode contact), celui où l'intensité de la force entre la pointe et l'échantillon est maintenue constante. Notons que le contenu de l'image AFM n'est dominé que par la composante topographique. L'absence de la composante électronique est due à sa limite d'implication au niveau des forces entre la pointe et la surface de l'échantillon.

La pointe de l'AFM peut subir, durant son mouvement d'approche vers la surface de l'échantillon, divers types de force dont l'intensité dépend grandement de la distance de séparation entre la pointe et l'échantillon. Généralement, les forces de van der Waals sont les premières à agir sur la pointe. La distance de séparation, à partir de laquelle les forces de van der Waals commencent à perturber le levier, est de l'ordre de 100 nm. Les forces de van der Waals sont en majeure partie attractives et leur effet cause des déplacements de levier dirigés vers le bas, c'est-à-dire suivant la direction qui mène à l'échantillon. L'intensité de ces forces dépend de la permittivité diélectrique de la pointe ( $\epsilon_p$ ), de l'échantillon ( $\epsilon_s$ ) ainsi que leur géométrie respective (Hartmann, 1991). Dans une étude



théorique, Hartmann (1991) a démontré que le maximum d'intensité des forces de van der Waals est atteint lorsque la pointe et l'échantillon sont tous les deux faits à base de métal. Lorsque le contact entre la pointe et la surface de l'échantillon est établi, la situation des interactions entre ces deux composantes se renverse et donne naissance à des forces répulsives. Les forces de répulsion tendent à repousser la pointe vers le haut, c'est-à-dire dans la direction opposée à celle décrite ci-dessus. L'origine des forces répulsives provient des interactions provoquées par le contact entre les nuages électroniques des atomes de la pointe et ceux des atomes de la surface de l'échantillon. L'intensité des forces de répulsion varie entre 1 et 100 nN. La limite supérieure de ces forces (100 nN) est déterminée par la résistance du levier aux déformations. Par contre la limite inférieure dépend du milieu qui entoure la pointe et la surface de l'échantillon.

Dans l'air, les forces répulsives sont parfois masquées par les forces capillaires causées par la présence de films d'eau à la surface de l'échantillon. Ceci augmente la pression qu'exerce la pointe sur la surface de l'échantillon. Cependant, la présence d'un milieu liquide, autour de la pointe et de la surface de l'échantillon, élimine les forces capillaires et permet un très bon contrôle de l'intensité des forces de répulsion. Ceci contribue de beaucoup à la baisse de la limite inférieure des forces de répulsion, jusqu'à une valeur proche de 0.1 nN (Ohnesorge et Binnig, 1993; Butt, 1991). Il est important de mentionner que les forces capillaires s'accompagnent toujours d'une hausse de l'intensité des forces de répulsion et parfois ces hausses représentent 10 fois l'intensité de la force à la limite inférieure (Binggeli et Mate, 1995).

### 3.2 Propriétés du levier et de la pointe

Le levier et la pointe forment le cœur de l'AFM. Ces deux éléments déterminent la sensibilité en force, la résolution spatiale et la résolution verticale de l'AFM. Le levier joue un rôle très important dans le fonctionnement de l'AFM, il sert de pont entre la pointe et le système de détection. Il permet la détection de toutes les forces qui agissent sur la pointe. Il traduit l'effet de la force en petits mouvements dirigés suivant le plan vertical, c'est-à-dire le plan perpendiculaire à celui de la surface de l'échantillon.

L'équation 3.2 donne la dépendance de la force  $F$  en fonction de la constante de raideur  $k$  et du déplacement  $z$  du levier.

$$F = k \cdot z \quad (3.2)$$

Cette équation tient compte seulement des déplacements élastiques du levier pour lesquels la force  $F$  est proportionnelle au déplacement  $z$ . Les déformations élastiques (effet ressort) du levier peuvent être estimées avec une très bonne précision si le levier est très bien caractérisé d'un point de vue mécanique (Sader et *al.*, 1995). La caractérisation du levier consiste dans la détermination des paramètres suivants:

1. La constante de raideur,  $k$ ,
2. La fréquence de résonance,  $f_r$ ,
3. Le facteur de qualité,  $Q$ .

Ces paramètres dépendent fortement de la forme géométrique du levier. Ils déterminent l'ensemble des propriétés mécaniques du levier. Dans le cas où on considère un levier de forme rectangulaire (forme de barreau), l'expression 3.3 donne la dépendance de  $k$  en fonction du module d'élasticité  $E$  et des dimensions du levier. La détermination des dimensions du levier consiste dans la mesure de la longueur  $L$ , la largeur  $l$  et l'épaisseur  $e$  (Sader et *al.*, 1995; Sarid, 1994; Sarid et Elings, 1991).

$$k = \frac{E \cdot e^3 \cdot l}{4 \cdot L^3} \quad (3.3)$$

Cette expression montre que  $k$  est proportionnel au cube du rapport  $e/L$ . Ceci indique que seuls les changements d'épaisseur et de longueur affectent considérablement la valeur de  $k$ . L'effet de la largeur n'est pas aussi important que celui du rapport  $e/L$  puisque la dépendance de  $k$  en fonction de  $l$  est linéaire. D'autre part, la fréquence de résonance,  $f_r$ , du levier dépend aussi des paramètres cités ci-dessus mais de manière différente de celle de  $k$ . Le facteur de qualité ( $Q$ ), quant à lui, caractérise le milieu qui entoure le levier et il atteint le maximum dans le cas du vide.

L'équation 3.4 donne l'expression qui décrit le type de la dépendance de  $f_r$  en fonction de  $E$ ,  $e$ ,  $l$ ,  $L$ ,  $m_c$  (masse du levier) et  $\rho$  (masse volumique du levier).

$$f_r = \sqrt{\frac{E \cdot e^3 \cdot l}{4 \cdot L^3 (m_c + 0.24 \cdot e \cdot l \cdot L \cdot \rho)}} \quad (3.4)$$

Les critères de sélection du levier AFM sont très rigoureux et tiennent compte seulement de sa masse et de ses dimensions. Ces deux conditions sont le reflet des critères de sélection cités ci-dessous. Le choix du levier dépend du type d'application et il doit rencontrer les critères mentionnés ci-dessous. Ces derniers sont classés suivant leur importance (du plus important vers le moins important).

1. Faible constante de raideur,  $k$ ,
2. Grande fréquence de résonance,  $f_r$ ,
3. Très faible flexibilité latérale,
4. Très petite longueur,  $L$ ,
5. Très bonne réflexion du faisceau laser,
6. Possibilité d'utiliser le levier comme une électrode électrique.

Pour mesurer des petites déviations du levier causées par de très faibles forces, il est nécessaire d'avoir un levier dont la constante de raideur est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{+2}$  N/m (Albrecht et Quate, 1987; Binnig et *al.*, 1987; Marti et *al.*, 1987). Cette gamme de valeurs de  $k$  permet à l'AFM de visualiser en mode contact, celui où la pointe effleure la surface de l'échantillon avec une force d'intensité constante, la topographie des surfaces avec une résolution à l'échelle atomique. D'autre part, la rigidité du levier associée aux valeurs élevées de  $k$  minimise l'amplitude des vibrations thermiques. Notons qu'un levier libre vibre constamment autour de sa position d'équilibre à cause de l'énergie thermique fournie par le

milieu environnant. Evidemment, l'amplitude de ces vibrations dépend de la température ( $T$ ) du milieu.

Dans le cas du balayage en mode non-contact, celui où la pointe passe au-dessus de la surface à une distance constante, il est nécessaire d'établir une limite inférieure à la constante de raideur ( $k_{min}$ ). Cette limite de  $k$  évite les instabilités engendrées par certains comportements bizarres du levier. L'un des exemples d'instabilité connue est celui où la pointe fléchit soudainement pour entrer en contact avec la surface. Notons que ce type de mouvement du levier est inhabituel lorsque le microscope à force atomique fonctionne en mode non-contact. D'autre part, la flexibilité latérale du levier augmente l'effet de la force de friction qui engendre des mouvements de torsion du levier. Les forces de torsion sont capables de générer des mouvements de levier suivant le plan parallèle à la surface de l'échantillon (Lüthi et *al.*, 1992; Meyer et Amer, 1990). Il est important de mentionner que ces déplacements de levier ont une direction perpendiculaire à celle du déplacement causé par les forces de répulsion ou de van der Waals. Les mouvements de torsion du levier sont parfois responsables de la création d'artefacts sur l'image AFM. De plus, la détection de ces mouvements nécessite l'utilisation d'un photodétecteur à quatre quadrants. L'adaptation de l'asservissement électronique est aussi nécessaire à la détection de ces mouvements.

L'utilisation d'un levier de forme triangulaire élimine l'effet des forces de torsion. Comparé à la forme rectangulaire, les leviers de forme triangulaire possèdent une faible flexibilité latérale et offrent plus de liberté suivant le plan perpendiculaire à la surface de

l'échantillon. De plus, l'utilisation d'un levier de forme triangulaire n'altère nullement la résolution du microscope à force atomique.

Contrairement au STM, la vitesse de balayage ( $S_r$ ) de l'AFM est limitée par la fréquence de résonance du levier ( $f_r$ ). Pour atteindre des vitesses de balayage comparables à celles du STM (5 Hz et plus), il est nécessaire d'utiliser des leviers de fréquence de résonance supérieure à 10 kHz (Albrecht et *al.*, 1990). En conséquence, les utilisateurs d'AFM sont obligés de fabriquer des leviers de petite taille (les dimensions du levier sont à l'échelle micrométrique :  $\mu\text{m}$ ).

L'utilisation de grandes vitesses de balayage dans l'étude de la topographie de la surface est nécessaire car l'effet de la dérive thermique devient important durant les balayages lents ( $\sim 2$  Hz). La dérive thermique altère facilement la qualité des images AFM et souvent elle génère des distorsions qui compliquent la détermination des dimensions. Un autre avantage de l'utilisation de grandes vitesses de balayage est celui permettant de mettre en évidence la condition  $f_r > 10$  kHz. En effet, les balayages rapides aident beaucoup à la réduction de l'intensité de la force d'adhésion entre la pointe et l'échantillon. Cette force inévitable se traduit souvent par des augmentations énormes de pression exercée par la pointe sur la surface de l'échantillon (Binggeli et Mate, 1995).

Dans le passé, la fabrication de pointes et de leviers était une tâche très délicate qui demandait beaucoup d'expertise et de temps. Au début, le levier et la pointe étaient faits manuellement suivant une procédure simple mais archaïque. La méthode de préparation d'un levier et de sa pointe consiste dans la découpe d'un petit morceau de fil fin suivi par

une étape de collage d'un petit fragment de diamant à l'une des extrémités du fil. Dans ce cas, le fil forme le levier et le petit fragment de diamant sert de pointe. Parfois, le fil est coupé à l'aide d'une attaque électrochimique qui a lieu dans une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à 1 M (Meyer et Amer, 1988; Martin *et al.*, 1987). Cette technique donne à l'extrémité du levier une forme similaire à celle de la pointe STM (Gewirth *et al.*, 1989; Guckenberger *et al.*, 1988). De plus, elle évite la procédure de collage de petits fragments de diamant et permet l'utilisation de l'extrémité fine du levier comme pointe. Les deux méthodes citées ci-dessus demandent beaucoup de temps et présentent une grande difficulté au niveau de la reproductibilité. Comme l'utilisation de l'AFM nécessite un grand nombre de changements de pointe à cause des problèmes de contamination et d'endommagement, il est adéquat de développer des techniques de fabrication simples, efficaces et rentables.

Les techniques de microfabrication de circuits électroniques sont idéales pour la construction de leviers de dimensions de l'ordre du micron ( $\mu\text{m}$ ). Considérant cette échelle de mesure, on pense qu'il est adéquat d'appeler les leviers de taille micrométrique les microleviers ( $\mu$ leviers). Albrecht *et al.* (1990) ont très bien décrit la méthode de fabrication de  $\mu$ leviers de forme rectangulaire ou triangulaire à partir des matériaux suivants:  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

La figure 3.3 montre les images de  $\mu$ leviers de forme rectangulaire (image 3.3.a) et triangulaire (image 3.3.b) fabriqués suivant la technique de microfabrication (Albrecht et *al.*, 1990). Le tableau 3.1 présente les dimensions et les propriétés mécaniques ( $k$  et  $f_r$ ) de ces  $\mu$ leviers (Albrecht et *al.*, 1990).

Dans le cas du  $\text{SiO}_2$ , les  $\mu$ leviers fabriqués par ces auteurs ont une forme rectangulaire et sont de dimensions variables ( $L = 100\text{-}500\ \mu\text{m}$ ,  $l = 10\text{-}20\ \mu\text{m}$ ,  $e: 1.0\text{-}1.5\ \mu\text{m}$ ). Une constatation directe des valeurs de  $k$  et  $f_r$  montre que toute augmentation de  $L$  engendre une diminution simultanée de  $k$  et  $f_r$ . Une simple comparaison entre les deux premières valeurs de  $L$ ,  $k$  et  $f_r$  montre qu'une augmentation de  $1.8 \times L$  engendre des facteurs de diminution de 6.25 et 3.16 sur les valeurs de  $k$  et  $f_r$ , respectivement. Une même comparaison, entre le reste des valeurs de  $L$ ,  $k$  et  $f_r$ , confirme la non-linéarité des dépendances suivantes:  $k = f(L)$  et  $f_r = f(L)$ . Par contre, la diminution de  $l$  affecte légèrement les valeurs de  $k$  et  $f_r$ .

Comparé aux  $\mu$ leviers rectangulaires de  $\text{SiO}_2$ , les  $\mu$ leviers de forme triangulaire de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont moins longs, plus larges et moins épais ( $L = 100\text{-}200\ \mu\text{m}$ ,  $l = 13\text{-}36\ \mu\text{m}$ ,  $e = 0.4\text{-}0.7\ \mu\text{m}$ ). Ce genre de  $\mu$ levier présente les mêmes dépendances que les  $\mu$ leviers rectangulaires (celles citées ci-dessus). En effet, une augmentation de  $2 \times L$  engendre des facteurs de diminution de 6.00 et 4.00 des valeurs de  $k$  et  $f_r$ , respectivement. Toutefois, il est important de mentionner que, dans le cas de  $\mu$ leviers triangulaires, les changements de longueur sont toujours suivis par de petits changements de largeur (un facteur de 1.38). Ceci est probablement dû à une contrainte technique au niveau de la méthode de microfabrication. D'autre part, les valeurs de  $f_r$  montrent que les changements de  $l$



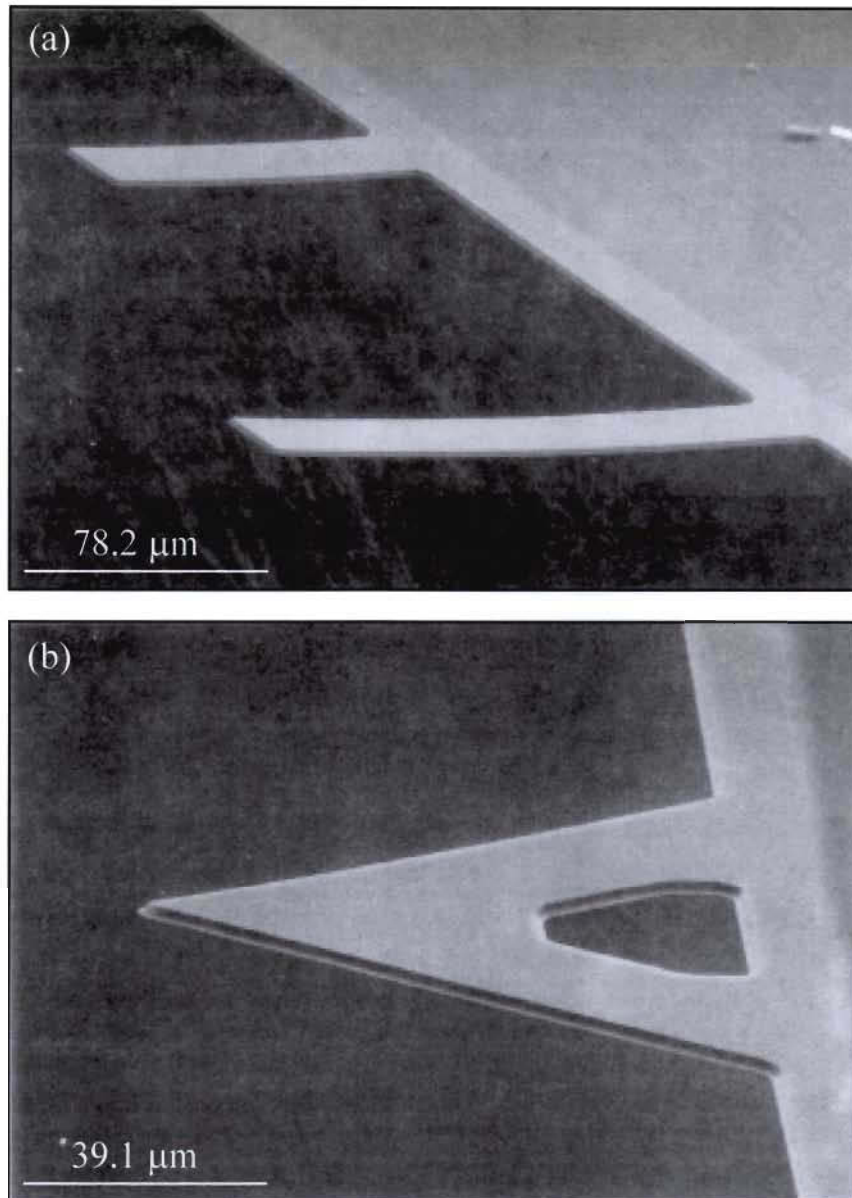


Figure 3.3: Images de microscopie électronique à balayage (SEM) de  $\mu$ leviers d'AFM de forme rectangulaire (a) et triangulaire (b). La forme triangulaire augmente la rigidité latérale des  $\mu$ leviers (Albrecht et *al.*, 1990).

μlevier	Matériau	$L$ (μm)	$l$ (μm)	$e$ (μm)	$k$ (N/m)	$f_r$ (kHz)
Forme rectangulaire	SiO <sub>2</sub>	100	20	1.5	1.0	120
	SiO <sub>2</sub>	180	20	1.5	0.16	38
	SiO <sub>2</sub>	240	20	1.5	0.07	21
	SiO <sub>2</sub>	500	20	1.0	0.002	3.3
	SiO <sub>2</sub>	500	10	1.0	0.001	3.3
Forme triangulaire	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	13	0.4	0.06	44
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	13	0.7	0.34	77
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	22	0.4	0.11	44
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	200	18	0.4	0.01	11
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	200	36	0.4	0.02	11
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	200	36	0.7	0.12	19

Tableau 3.1: Dimensions et propriétés mécaniques de μleviers d'AFM construits à partir de SiO<sub>2</sub> ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Albrecht et *al.*, 1990).

n'affectent nullement la fréquence de résonance du  $\mu$ levier. Ceci est contraire aux valeurs  $k$  où une augmentation de  $1.75 \times l$  engendre un facteur d'augmentation de 5.66 (augmentation de  $k$ ).

La préparation de  $\mu$ leviers de  $\text{SiO}_2$  se fait sous un énorme stress qui réduit considérablement leur résistance aux vibrations et aux chocs. Ce stress est responsable du fait que les  $\mu$ leviers de  $\text{SiO}_2$  sont très faciles à endommager ; leur utilisation au niveau de l'AFM est donc risquée. De plus, le rendement de fabrication de  $\mu$ leviers de  $\text{SiO}_2$  est très faible comparé à celui de  $\mu$ leviers de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cet handicap limite la fabrication de  $\mu$ leviers de  $\text{SiO}_2$  à une largeur maximale de 20  $\mu\text{m}$ .

L'utilisation de  $\mu$ leviers sans pointe est très efficace dans l'étude de surfaces lisses, à savoir le mica ou le HOPG (Albrecht et Quate, 1988). L'incorporation d'une pointe à l'extrémité du  $\mu$ levier nécessite l'utilisation de techniques supplémentaires à celles de microfabrication. L'utilisation d'un  $\mu$ levier doté d'une pointe fine à son extrémité libre est nécessaire à l'étude de surfaces rugueuses.

Akamine et *al.* (1990) ont développé une technique de préparation de  $\mu$ leviers de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dotés de pointes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de forme pyramidale. Albrecht et *al.* (1990) ont préparé des  $\mu$ leviers de  $\text{SiO}_2$  dotés de pointe de  $\text{SiO}_2$  de forme conique. Dans certains cas, les pointes sont fabriquées par évaporation de métaux à travers de trous de diamètre égal à 3  $\mu\text{m}$ .

La figure 3.4 montre les images de pointes obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM). Les images 3.4.a et 3.4.b montrent des pointes de forme pyramidale ou conique, respectivement. L'analyse de ces images montre que la longueur moyenne de la

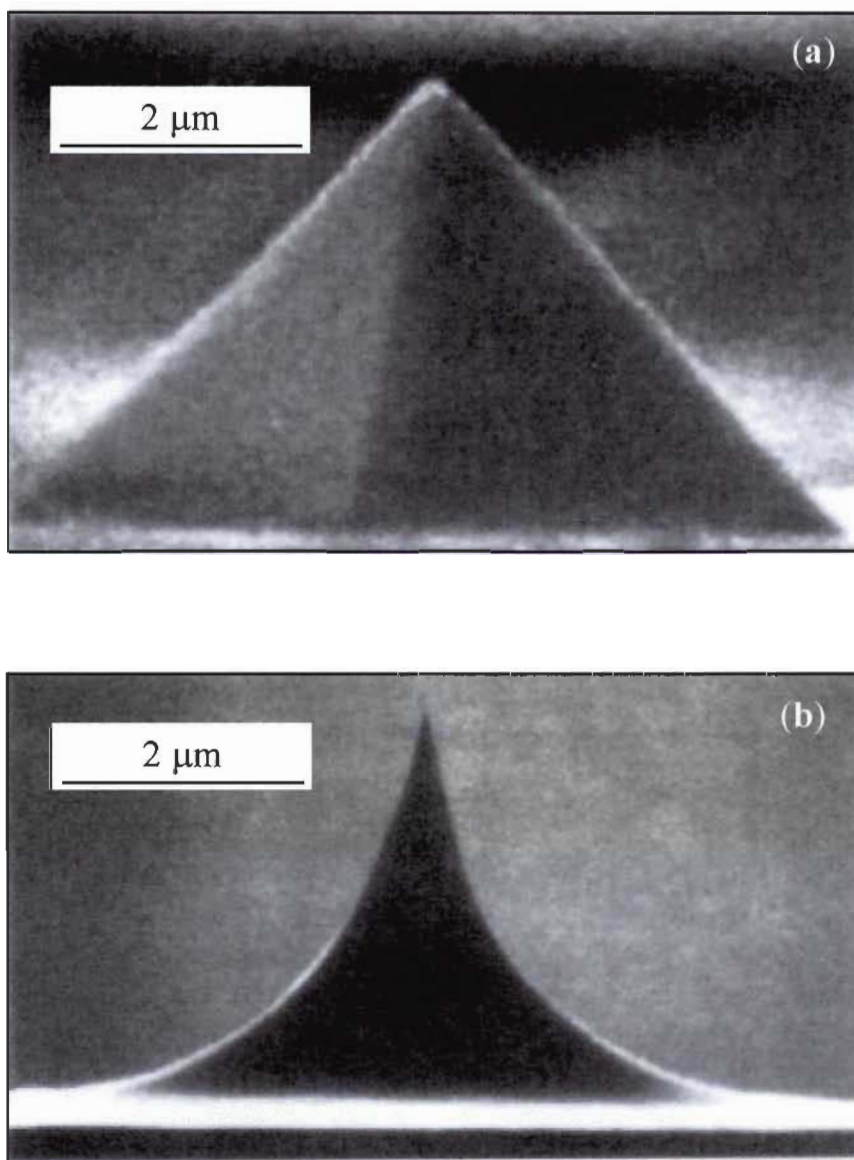


Figure 3.4: Images de microscopie électronique à transmission (TEM) de pointes d'AFM de forme de pyramide **(a)** et de cône **(b)**. La forme conique possède un rayon de courbure de  $\sim 5$  nm (Park Scientific Instrument, 1993).

pointe est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Par contre, le rayon de courbure de ces différentes pointes varie entre 20 et 40 nm (Akamine et *al.*, 1990; Albrecht et *al.*, 1990). Le balayage d'une surface rugueuse comme celle d'une grille de diffraction avec ce type de pointe donne plus de définition aux images AFM que celui effectué avec des  $\mu$ leviers sans pointe. De nos jours, le développement de techniques de fabrication de  $\mu$ leviers dotés de pointes fines permet l'incorporation de pointes en carbone de rayon de courbure de l'ordre de 5 nm (Doris et Hegde, 1995; Yamaki et *al.*, 1992).

### **3.3 Les modes de fonctionnement du microscope à force atomique**

#### **3.3.1 Principe de fonctionnement du microscope à force atomique**

Il existe plusieurs modes d'opération de l'AFM et pour les décrire nous allons utiliser la figure 3.5. Cette figure présente la courbe de la force ( $F$ ) en fonction de la distance de séparation ( $z$ ) entre la pointe et l'échantillon.

La partie de la courbe qui se situe au-dessous de l'axe des distances est due aux forces attractives de van der Waals. Par contre, la partie de dessus est due aux forces répulsives. La mesure de  $F$  commence à partir de la position d'équilibre suivante: l'échantillon est situé loin de la pointe et le  $\mu$ levier est en position d'équilibre (position de repos). Dans l'AFM, l'échantillon est l'élément qui se déplace suivant les 3 axes X, Y et Z du repère cartésien, c'est-à-dire que l'échantillon se déplace par rapport à la pointe. Cette méthode assure la stabilité du  $\mu$ levier nécessaire aux techniques de détection de déplacements du  $\mu$ levier. De plus, elle minimise tous les déplacements latéraux du  $\mu$ levier dans le but d'assurer une très

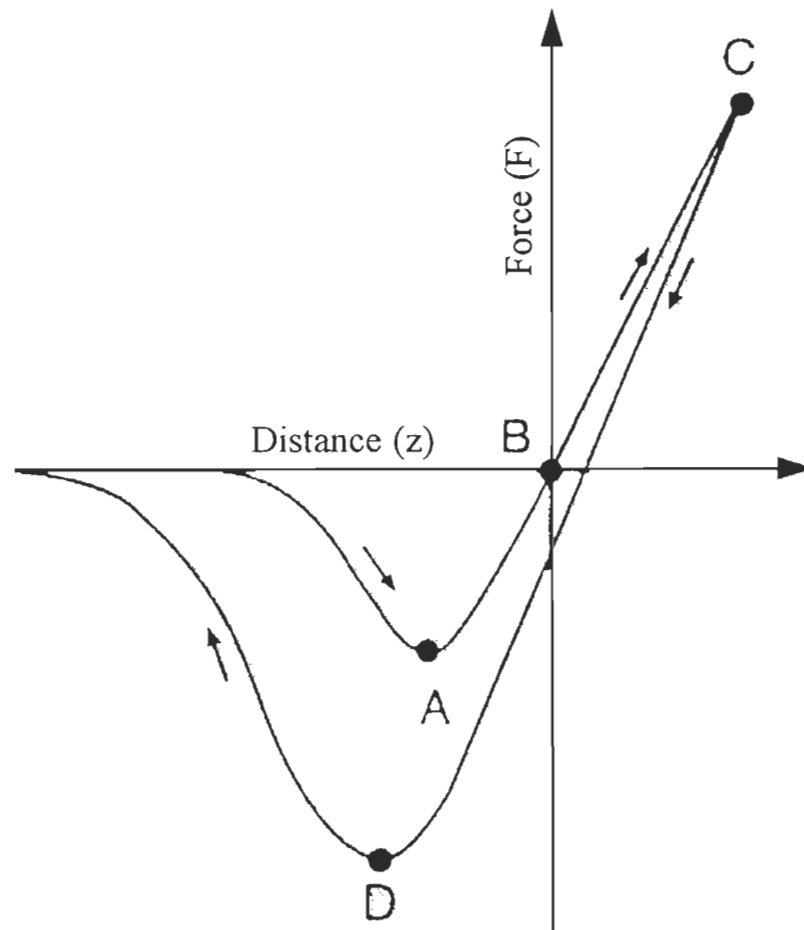


Figure 3.5: Courbe de la force ( $F$ ) en fonction de la distance de séparation ( $z$ ) entre la pointe et la surface de l'échantillon.

bonne réflexion du faisceau laser (les techniques de détection optique). Cet arrangement de la pointe et de l'échantillon est à l'inverse de celui du STM où la pointe "tunnel" balaie la surface de l'échantillon.

Au fur et à mesure que l'échantillon avance vers la pointe AFM, le  $\mu$ levier tend à s'incliner vers l'échantillon à cause des forces attractives de van der Waals. Le maximum de déviation ( $z_A$ ) est atteint au point A de la courbe et l'intensité de la force maximale ( $F_A$ ), entre la pointe et l'échantillon, est égale au produit  $z_A \times k$ . Cette valeur d'intensité représente la force maximale de van der Waals entre la pointe et l'échantillon. Après le passage au point A, la surface de l'échantillon commence à repousser la pointe vers le haut. Ce type d'interaction provoque le redressement du  $\mu$ levier (mouvement qui tend à ramener le  $\mu$ levier à sa position d'équilibre).

Le point B correspond au minimum d'intensité des forces appliquées au  $\mu$ levier. L'intensité de la force ( $F_B$ ) au point B est proche de zéro et elle correspond à la résultante des forces appliquées à la pointe. Après le passage au point B, chaque petit mouvement d'approche engendre une augmentation de l'intensité des forces de répulsion. L'intensité de la force ( $F_C$ ), au point C, correspond à une position déterminée de la pointe AFM par rapport à celle de l'échantillon.

La pente de la droite, qui passe par les points A, B et C, reflète les propriétés mécaniques (notamment la dureté) de la surface à une échelle nanométrique. Cette pente dépend de la géométrie de la pointe et sa valeur peut atteindre 1 si la surface de l'échantillon est très rigide. Le retrait de l'échantillon, de la position qui correspond au point C, diminue

l'intensité de la force de répulsion. Cependant, la courbe qui représente le retrait de l'échantillon possède un tracé qui ne suit pas celui de la courbe d'approche. En effet, cette courbe montre le chemin qui passe par les points C et D. Ce phénomène est causé par la présence de la force d'adhésion entre la pointe et la surface de l'échantillon. L'intensité de la force ( $F_D$ ), au point D, correspond au maximum de la force d'adhésion. Notons qu'à partir de ce point le μlevier retrouve son état d'équilibre.

Les deux courbes de la force en fonction de la distance montrent que l'intensité de la force d'adhésion est toujours supérieure à celle de la force maximale d'attraction. En considérant l'ensemble des points de la courbe d'approche, il est possible d'utiliser l'AFM en deux modes : le mode contact (toute position de la pointe située après le point A) ou le mode non-contact (toute position de la pointe située avant le point A).

### **3.3.2 Le mode contact**

Le mode contact ne correspond pas nécessairement au mode de force constante. Il signifie que la pointe AFM touche physiquement la surface de l'échantillon et que les forces appliquées au niveau de la pointe sont répulsives. Ces forces proviennent du contact mutuel entre les nuages électroniques des atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. L'intensité des forces de répulsion varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-7}$  N et elle devient souvent suffisamment grande pour modifier la surface de l'échantillon, la pointe ou les deux simultanément. La modification de l'échantillon consiste en la destruction de la structure de sa surface (Knapp et *al.*, 1995). Par contre, celle de la pointe n'est autre qu'un changement



de forme et de dimensions. Généralement, ceci est engendré par l'adsorption de matériaux à partir de la surface de l'échantillon sur la pointe de l'AFM.

L'asservissement électronique qui contrôle la position de la pointe est responsable de la stabilité du signal représentant la force. Celui-ci doit maintenir constante l'intensité des forces répulsives durant le balayage de la surface. La dérive thermique du  $\mu$ levier parfois engendre des augmentations de l'intensité des forces répulsives qui mènent à la modification de la surface, de l'échantillon ou la saturation du système électronique.

La résolution de l'AFM dépend fortement de plusieurs paramètres, notamment le mode de fonctionnement. En mode contact, la résolution de l'AFM dépend de la dimension de la pointe ( $R_t$ : rayon de courbure de la pointe), de la constante de raideur du  $\mu$ levier ( $k$ ), de l'intensité de la force ( $F$ ) et de la vitesse de balayage ( $S_r$ ). Parfois, la direction du balayage affecte aussi la résolution de l'AFM.

Il est très bien établi que, pour certaines catégories d'échantillon, l'AFM est capable d'atteindre une résolution de l'ordre de l'échelle atomique (Meyer<sup>†</sup> et Amer, 1990). La visualisation de la structure de la surface du HOPG, du mica, de l'Au(111) et du NaCl à l'échelle atomique confirme l'utilité du mode contact dans le fonctionnement de l'AFM. Cependant, dans le cas de matériaux biologiques, sensibles aux déformations, il n'est possible d'atteindre que la résolution de l'ordre de l'échelle moléculaire. Cette limite de résolution de l'AFM est causée en partie par la présence de forces capillaires et de forces d'adhésion. Ces résultats sont obtenus en utilisant l'AFM en mode contact régulier, c'est-à-dire celui où la pointe ne vibre pas.

Le mode contact régulier est compatible avec toutes les techniques de détection et il consiste dans la mesure des déplacements statiques ( $z_s$ ) du  $\mu$ levier au moment du balayage de la surface. L'intensité de la force statique ( $F_s$ ) est proportionnelle à  $z_s$  et sa valeur peut être calculée en utilisant l'équation 3.2. L'utilisation de l'AFM en mode contact régulier est limitée par l'intensité de la force statique ( $F_s$ ) et la vitesse de balayage ( $S_r$ ). Ces deux paramètres limitent la résolution en force de l'AFM ( $\sim$  nN) et le temps d'acquisition des images ( $\sim$  min.).

Pour améliorer la résolution de l'AFM, il est nécessaire de réduire l'intensité des forces capillaires et d'adhésion. Le fonctionnement de l'AFM en milieu liquide, i.e. la pointe et la surface sont plongées dans un liquide, réduit considérablement l'intensité des forces capillaires. Ceci permet la visualisation de matériaux biologiques avec des intensités de force répulsive de l'ordre de 0.1 nN. Notons que dans une expérience similaire où la surface et la pointe AFM sont exposées à l'air ambiant, l'intensité des forces de répulsion devient égale ou supérieure à 1 nN.

D'autre part, l'utilisation de l'AFM, en mode contact non-régulier, diminue considérablement l'intensité de la force d'adhésion et améliore la résolution spatiale de l'AFM, i.e. la résolution latérale. Dans ce dernier mode, le  $\mu$ levier est entraîné à l'aide d'un élément piézo-électrique à une fréquence de vibration proche de sa fréquence de résonance ( $f_r$ ). Les mouvements de vibration du  $\mu$ levier engendrent des discontinuités au niveau de la force d'adhésion entre la pointe et l'échantillon. Cette activité contribue de beaucoup à la réduction de l'effet de la force d'adhésion. L'amplitude des vibrations du  $\mu$ levier varie entre

le minimum détectable est 10 nm. De nos jours, ce mode de fonctionnement de l'AFM, i.e. mode contact non-régulier, est connu sous le nom de mode de frappe (*tapping mode*).

### **3.3.3 Le mode non-contact**

Contrairement aux modes contact (régulier et non-régulier), l'utilisation de l'AFM en mode non-contact permet la visualisation de la surface de l'échantillon de manière télécommandée (Albrecht et *al.*, 1991). Ceci nous donne l'opportunité de mesurer les forces d'interaction, entre la pointe et l'échantillon, à des distances inférieures ou égales à 100 nm.

Le fonctionnement de l'AFM en mode non-contact repose sur le balayage de la surface à une hauteur constante et permet d'éviter toute déformation possible de la surface de l'échantillon. Ces déformations peuvent être engendrées par la pointe au moment du balayage de la surface.

Les forces qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon peuvent être de type van der Waals, électrostatique ou magnétique. Ces forces sont généralement attractives et leur intensité est nettement inférieure à celle des forces de répulsion mesurées en mode contact régulier, la valeur minimale de leur intensité étant de 0.1 nN. En effet, l'intensité des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon en mode non-contact varie entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10}$  N. Par conséquent, la méthode de détection des forces en mode non-contact doit être plus sensible que celle utilisée en mode contact régulier.

Le mode non-contact offre de manière semblable que le mode contact les deux options suivantes : mode non-contact régulier où la force est mesurée de manière directe (à savoir la méthode du mode contact régulier) et non-contact résonant où la mesure de la force se fait

de manière indirecte. Dans cette dernière option, la détection de la force repose sur le principe de la méthode résonante qui consiste dans la mesure des variations de la fréquence de résonance du  $\mu$ levier au moment du balayage de la surface. Ces variations de fréquence engendrent des variations de l'amplitude de vibration du  $\mu$ levier (Albrecht et *al.*, 1991).

Pour bien élucider ce mécanisme de mesure, nous allons étudier le cas simple d'un  $\mu$ levier qui vibre à une fréquence  $f$ . Lorsque le  $\mu$ levier est suffisamment proche de la surface, les forces d'interaction, entre la pointe et la surface de l'échantillon, provoquent un changement de la fréquence de résonance du  $\mu$ levier. Ce dernier induit un changement au niveau de la valeur de la constante de raideur  $k$ .

L'équation 3.5 donne l'expression de  $k'$  (constante de raideur modifiée) en fonction du gradient ( $\delta F/\delta z$ ) des forces d'interaction.

$$k' = k + \frac{\delta}{\delta z}(F) \quad (3.5)$$

Cette expression de  $k'$  montre, qu'en première approximation, l'image AFM représente le gradient de la force de la zone balayée. L'intégration de cette image, par rapport à la coordonnée  $z$ , permet sa conversion en image force. Les paramètres qui affectent le fonctionnement de l'AFM, en mode non-contact résonant, sont l'intensité de la force  $F$ , l'amplitude de vibration ( $z_A$ ) du  $\mu$ levier et la fréquence de vibration,  $f$ . Dans ce cas, la sensibilité en force dépend surtout du gradient de la force minimale détectable.

Pour déterminer cette limite de sensibilité, nous allons évaluer les mouvements d'un μlevier libre, celui en position d'équilibre. À température ambiante, le μlevier vibre constamment à cause de l'énergie thermique fournie par le milieu environnant.

L'expression 3.6 est une équation différentielle du 2<sup>ème</sup> ordre qui décrit avec une très bonne approximation la situation du μlevier.

$$\frac{d^2 z_{th}}{dt^2} + \left( \frac{f_r}{Q} \right) \cdot \frac{dz_{th}}{dt} + (f_r^2 \cdot z_{th}) = \frac{f_r}{k} \quad (3.6)$$

La solution de cette équation pour de grandes valeurs de  $Q$  est donnée par l'expression 3.7. Elle correspond à l'amplitude de vibrations du μlevier à la température ambiante. La valeur de cette amplitude ( $z_{th}$ ) constitue une limite fondamentale pour le système de détection des forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon.

$$z_{th}^2 = \frac{4 \cdot K \cdot T \cdot Q \cdot \Delta f}{k \cdot f_r} \quad (3.7)$$

L'équation de l'amplitude de vibrations du μlevier donne la dépendance de  $z_{th}$  en fonction de la constante de Boltzmann ( $K$ ), la température ( $T$ ), le facteur de qualité ( $Q$ ), la bande passante de la fréquence ( $\Delta f$ ), la constante de raideur ( $k$ ) et la fréquence de résonance ( $f_r$ ).

### **3.4 Principes de mesure de la force d'interaction**

#### **3.4.1 Détection par la mesure du courant tunnel**

Dans le design original de l'AFM, la détection de la force est établie à l'aide d'un système qui fonctionne sur le principe de mesure du courant tunnel entre une pointe de type STM et un  $\mu$ levier (Binnig et *al.*, 1986).

La figure 3.6 présente le schéma de montage du système de détection par la mesure de courant tunnel. Dans ce schéma, la pointe tunnel est placée au-dessus du  $\mu$ levier de manière à ce qu'elle soit alignée avec la pointe AFM. Le déplacement de la pointe tunnel, suivant les 3 axes (X, Y, Z), est contrôlé par un élément piézo-électrique commandé par un asservissement électronique. Ce piézo contrôle essentiellement la distance de séparation entre la pointe tunnel et le  $\mu$ levier AFM. Il place la pointe à des distances qui favorisent le passage du courant tunnel. D'autre part, le piézo, qui contrôle les mouvements de l'échantillon, maintient le courant tunnel constant. Cette fonction est assurée par un autre système d'asservissement électronique. La conductivité électrique du  $\mu$ levier AFM est une condition nécessaire au fonctionnement de ce système de détection.

Les petits mouvements du  $\mu$ levier engendrent soit une augmentation ou une diminution de l'espace entre la pointe tunnel et le  $\mu$ levier. Ces variations de distance se traduisent par des variations de courant tunnel qui reflètent les mouvements de la pointe AFM.

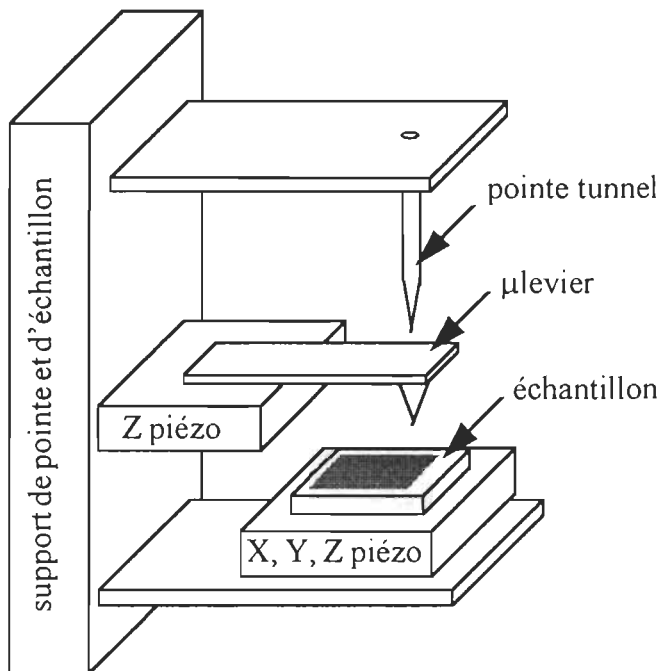


Figure 3.6: Schéma du montage du système de détection par la méthode de mesure du courant tunnel.

$$j = \frac{e}{h} \cdot \frac{\kappa_0 \cdot V}{4 \cdot \pi^2 \cdot z} \cdot \exp^{-2 \cdot \kappa_0 \cdot z} \quad (3.8)$$

$$2 \cdot \kappa_0 = 1.025 \sqrt{\varphi}$$

L'expression 3.8 représente la formule de Simmon calculée pour une jonction tunnel plane et parallèle. Elle donne la dépendance de la densité du courant tunnel ( $j$ ) en fonction de la charge de l'électron ( $e$ ), la constante de Planck ( $h$ ), la différence de tension appliquée à la jonction ( $V$ ) et la distance de séparation ( $z$ ).  $\kappa_0$  est une constante qui dépend de la moyenne des fonctions de travail ( $\varphi$ ). Cette expression décrit, avec une bonne approximation, une situation semblable à celle du STM (pointe/échantillon: STM  $\Leftrightarrow$  pointe/ $\mu$ levier: détecteur de mouvement d'AFM).

En considérant la relation exponentielle  $I_t = f(z)$ , il est clair que cette technique de détection possède une très bonne sensibilité. Toutefois, l'utilisation d'un AFM équipé de ce genre de détecteur reste compliquée. En effet, pour balayer la surface en mode contact, il est nécessaire d'avoir deux systèmes électroniques d'asservissement. Le premier assure le contrôle de la position de la pointe tunnel alors que le second commande la position de l'échantillon.

L'étude de Marti et *al.* (1988) décrit très bien le montage d'un tel système de détection et montre la complexité d'utilisation de ce type d'AFM. De plus, cette méthode de détection possède de nombreuses limites techniques qui affectent considérablement le fonctionnement de l'AFM. Parmi celles-ci, citons la possibilité que possède la pointe tunnel



à exercer des forces d'intensité égales ou supérieures aux forces interatomiques. En effet, pour des distances de séparation (distance entre la pointe tunnel et le  $\mu$ levier) de l'ordre de quelques nm, l'intensité des forces d'interaction n'est plus négligeable. Ceci engendrera des déplacements du  $\mu$ levier qui généreront des artefacts dans les images AFM. En plus des contaminants qui affectent le passage du courant tunnel, il est important de mentionner que la pointe tunnel est capable de voir la topographie de la surface du  $\mu$ levier. Cet inconvénient est capable d'introduire des variations de courant tunnel qui apparaissent sous forme de détails de structure sur les images AFM. Finalement, cette technique limite l'examen de la surface de l'échantillon au milieu ambiant (air) ou sous vide (milieu favorable à cette technique).

En se basant sur le principe de mesure du courant tunnel, Neubauer et *al.* (1990) ont développé une méthode de détection qui repose sur le principe de mesure de la capacité formée entre une électrode et un  $\mu$ levier. Cette électrode occupe la même position que la pointe tunnel mais ne possède aucun degré de liberté; elle est montée sur un support fixe.

Le tableau 3.2 donne une très bonne comparaison entre les méthodes de détection par mesure de courant tunnel ou de capacité. La détection par mesure de courant tunnel est 20 fois plus sensible que celle par mesure de la capacité. Dans les deux cas, la dépendance de  $k$  en fonction du courant tunnel,  $I_t$ , et la capacité,  $C$ , rend la mesure de la force,  $F$ , très difficile. De plus, les deux méthodes possèdent un inconvénient commun qui limite l'utilisation de l'AFM à l'air ou sous vide. Ceci représente un handicap réel à l'étude de la

Technique	Bruit ( $DC$ )	Avantages	Inconvénients
mesure du courant tunnel	$\sim 5 \text{ pm}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bonne sensibilité</li> <li>Compatible <math>UHV</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La constante de raideur <math>k</math> dépend de la pointe tunnel</li> <li>La surface du <math>\mu</math>levier influence l'image</li> <li>Sensibilité aux contaminants</li> <li>Limite l'opération de l'<math>AFM</math> à l'air et sous vide</li> </ul>
mesure de la capacité	$\sim 100 \text{ pm}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Compact</li> <li>Compatible <math>UHV</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La constante de raideur <math>k</math> dépend de la capacité</li> <li>Limite de sensibilité causée par une dérive de la référence</li> <li>Limite en <math>z</math> (électrode fixe)</li> <li>Limite l'opération de l'<math>AFM</math> à l'air et sous vide</li> </ul>

Tableau 3.2: Comparaison entre la technique de détection par mesure de courant tunnel et celle par mesure de capacité.

topographie de matériaux biologiques en milieu liquide (i.e. protéines, pigments, lipides, etc.).

### **3.4.2 Détection par des méthodes optiques**

De nos jours, les AFM n'utilisent que deux techniques de détection optique à cause de leur sensibilité, simplicité, stabilité et efficacité. Ces deux techniques suivent deux principes différents qui dépendent de la réflectivité du  $\mu$ levier. Dans cette partie de la thèse, nous examinerons en détail la technique de détection par déviation optique (Meyer et Amer, 1988) et celle de détection par interférométrie (Rugar et *al.*, 1988).

#### **3.4.2.a La technique de la déviation optique**

La déviation optique est une technique basée sur la mesure de déplacements du faisceau laser réfléchi par le  $\mu$ levier. En effet, les mouvements du  $\mu$ levier, suivant le plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon, engendrent des déviations verticales du faisceau laser réfléchi (changements d'angle de réflexion). La mesure de ces déviations de faisceau se fait à l'aide d'un système qui utilise une photodiode à deux quadrants. Le déplacement de la tache laser suivant le plan de la face de la photodiode reflète les mouvements verticaux du  $\mu$ levier. D'autre part, les déplacements horizontaux de la tache laser correspondent aux mouvements de torsion du  $\mu$ levier. La détection de ces derniers mouvements nécessite l'utilisation d'une photodiode à quatre quadrants (Baselt et Baldeschwieler, 1992).

Meyer et Amer ont développé cette technique de détection en 1988 et, de nos jours, c'est la méthode la plus adoptée par l'ensemble des fabricants d'AFM (Digital Instrument, Park Scientific Instrument, etc.).

La figure 3.7 présente le schéma de montage du système de détection par déviation optique. La diode laser et la photodiode sont les principaux éléments nécessaires au fonctionnement de ce système. La diode laser est placée au-dessus de la pointe suivant la verticale qui passe par son axe de symétrie. Le faisceau laser est focalisé, à l'aide d'une simple lentille, sur la partie supérieure du levier. Dans certains montages, le levier est installé avec un angle d'inclinaison de  $10^\circ$ , par rapport au plan horizontal, dans le but de mieux réfléchir le faisceau laser vers la photodiode. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser un miroir pour re-diriger correctement le faisceau laser réfléchi vers la photodiode.

L'utilisation d'une photodiode à deux quadrants limite le système de détection à la mesure de la force normale au plan de la surface de l'échantillon. Pour bien comprendre le fonctionnement de ce système de détection, nous allons considérer une inclinaison d'un angle  $\alpha$  du levier. Ce mouvement du levier se traduit par une déviation ( $\delta$ ) du faisceau laser réfléchi. L'équation 3.9 donne la dépendance de  $\delta$  en fonction de  $\alpha$ .

$$\delta = 2 \cdot \alpha \quad (3.9)$$

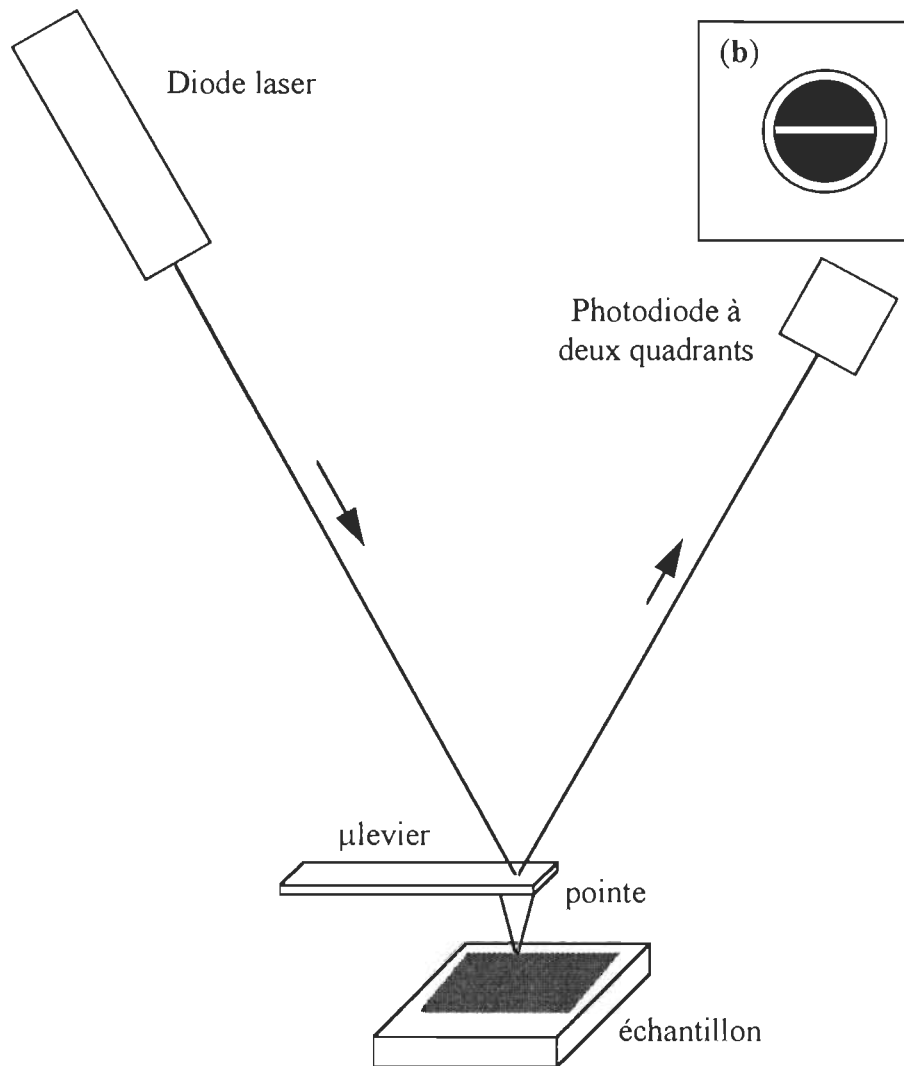


Figure 3.7: Schéma du principe de fonctionnement du système de détection par déviation optique. (b): vue de face de la photodiode à deux quadrants (Meyer et Amer, 1988).

Cette équation, indique que l'arrangement de la diode laser, du  $\mu$ levier et de la photodiode, donne au système de détection un pouvoir d'amplification de 2 (2 fois l'angle d'inclinaison du  $\mu$ levier).

Pour déterminer le déplacement de la tache laser qui correspond à cet angle d'inclinaison, il est nécessaire de connaître la distance de séparation ( $d$ ) entre le  $\mu$ levier et la photodiode ainsi que les dimensions de la tache laser formée sur la facette de la photodiode. La dimension de la tache laser dépend du mode d'émission de la diode laser et du système optique de focalisation. Le choix d'une bonne approximation nous amène à considérer le cas d'un faisceau gaussien (mode TEM<sub>00</sub>). Cette considération est bonne car elle permet une estimation des déplacements de la tache laser. L'équation 3.10 présente la dépendance du déplacement de la tache laser ( $\Delta s$ ) en fonction de la distance de séparation entre la diode laser et le  $\mu$ levier ( $d$ ), le déplacement du  $\mu$ levier ( $z$ ) et la longueur du  $\mu$ levier ( $L$ ).

$$\Delta s = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \left( \frac{z}{L} \right) \quad (3.10)$$

Dans cette expression,  $\Delta s$  est inversement proportionnel à  $L$ . Cette dépendance justifie clairement la nécessité d'utiliser des  $\mu$ leviers pour l'AFM, c'est-à-dire des leviers de dimensions micrométriques. De plus, la dépendance de  $\Delta s$  en fonction de  $d$  nous montre l'importance du diamètre de la tache laser ( $\phi_c$ ) formée au-dessus du  $\mu$ levier. Ce dernier paramètre détermine le diamètre de la tache laser formée sur la face de la photodiode ( $\phi_d$ ).

En effet, certaines valeurs de  $\phi_c$  affectent grandement la sensibilité de l'AFM. L'expérience nous montre qu'un diamètre de 50  $\mu\text{m}$  représente la limite supérieure à partir de laquelle la sensibilité de l'AFM devient médiocre. Cet inconvénient nous oblige donc à utiliser un système optique adéquat qui focalise proprement le faisceau laser. Le diamètre de la tache laser ( $\phi_d$ ) formée sur la photodiode dépend aussi du paramètre  $d$ .

L'équation 3.11 présente l'expression de  $\phi_d$  qui tient compte de la nature gaussienne du faisceau laser (Putman et *al.*, 1992).

$$\phi_d(d) = \phi_c \cdot \left[ 1 + \left( \frac{4 \cdot \lambda \cdot d}{\pi \cdot \phi_c^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Cette équation montre la dépendance de  $\phi_d$  en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser ( $\lambda$ ), la distance ( $d$ ) et le diamètre de la tache laser sur le  $\mu$ levier ( $\phi_c$ ). Comme la distance de séparation entre le  $\mu$ levier et la photodiode est largement supérieure au diamètre de la tache laser formée sur le  $\mu$ levier ( $d \gg \phi_c$ ), on peut réécrire l'équation 3.11 de la manière suivante:

$$\phi_d(d) = \frac{4 \cdot \lambda \cdot d}{\pi \cdot \phi_c} \quad (3.12)$$

Le photocourant généré, par chaque segment de la photodiode, dépend de la puissance du faisceau laser ( $P$ ), la réponse spectrale de la photodiode ( $\eta$ ) et les dimensions de la tache laser formée sur la photodiode ( $\phi_d$ ). Les tensions électriques, développées aux bornes des résistances de convertisseurs courant/tension (chaque convertisseur est associé à un segment de la photodiode), sont proportionnelles aux photocourants correspondants (équation 3.13).

$$U_i = R \cdot I_{ph(i)} \quad (3.13)$$

Rappelons que l'équation 3.13 décrit la situation d'un système doté d'une photodiode à deux segments ( $i = 1-2$ ). Les petits déplacements du  $\mu$ levier représentent la différence de tension électrique entre les deux segments de la photodiode. Toutefois, pour obtenir une sensibilité de niveau acceptable, celle qui permet l'obtention de la résolution à l'échelle atomique, il est nécessaire d'avoir un gain ( $G_\Delta$ ) à la sortie de l'amplificateur de différence (équation 3.14).

$$\Delta U = G_\Delta \cdot (U_2 - U_1) = G_\Delta \cdot R \cdot (I_{ph(2)} - I_{ph(1)}) \quad (3.14)$$

La sensibilité de ce système de détection peut être limitée par plusieurs types de bruits comme le bruit de grenaille (*shot noise*), le bruit thermique du  $\mu$ levier (*thermal noise*) et le bruit dû aux préamplificateurs (Vergers, 1987). De plus, les variations de l'intensité et les changements de la longueur d'onde du faisceau laser affectent la sensibilité de ce système de



détection. Une évaluation complète de l'effet de bruit est très complexe et une approximation est nécessaire à l'évaluation de la sensibilité de cette méthode. En général, le bruit thermique et le bruit de grenaille sont considérés comme des sources importantes de bruit (Meyer et Amer, 1990; Meyer et Amer, 1988).

Pour déterminer la composante du bruit de grenaille, il faut estimer la valeur du courant de grenaille ( $I_{sh}$ ) associé au photocourant ( $I_{ph}$ ) généré par chaque segment de la photodiode (équation 3.15).

$$I_{sh} = \sqrt{2 \cdot e \cdot \Delta f \cdot I_{ph}} \quad (3.15)$$

Dans le cas où on considère seulement l'effet du bruit de grenaille, le rapport  $I_{ph}/I_{sh}$  détermine la valeur du rapport signal sur bruit ( $S/N$ ) donné par:

$$\frac{S}{N} \propto \frac{z}{L} \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot P}{e \cdot \Delta f}} \quad (3.16)$$

Cette équation montre qu'une augmentation de  $L$  détériore la qualité du rapport  $S/N$ . Par contre sa diminution augmente la sensibilité du système de détection. Cette observation confirme, pour une deuxième fois, la nécessité d'adopter les techniques de microfabrication au niveau de la construction du  $\mu$ levier. Notons qu'à part  $z$ , l'ensemble des paramètres cités ci-dessus peuvent affecter la sensibilité de la méthode de détection par déviation optique.

Contrairement aux méthodes électriques (détection par mesure du courant tunnel ou de la capacité), cette méthode optique ne possède aucune sensibilité vis-à-vis la topographie du µlevier. Une très bonne évaluation de la sensibilité de cette méthode consiste précisément dans la détermination du déplacement minimal détectable ( $z_{min}$ ).

Meyer et Amer (1990) ont montré que  $z_{min}$  dépend fortement du rapport  $S/N$ , de la longueur d'onde du faisceau laser ( $\lambda$ ), de la longueur du µlevier ( $L$ ) et du diamètre de la tache laser sur le µlevier ( $\phi_c$ ) (équation 3.17). L'expression de  $z_{min}$  peut être déterminée de la même façon que celle de  $S/N$  (équation 3.16), mais en utilisant un calcul complet.

$$z_{min} = \left(\frac{S}{N}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2} \cdot \pi}\right) \cdot \left(\frac{2 \cdot L}{3}\right) \cdot (2 \cdot \phi_c)^{-1} \cdot \sqrt{\frac{\Delta f \cdot e}{\eta \cdot P}} \quad (3.17)$$

Le calcul de la sensibilité relative à la méthode de détection par déviation optique montre que la valeur minimale de  $z$  ( $z_{min}$ ) est égale à  $4 \times 10^{-4} \text{ Å} \times \text{Hz}^{1/2}$  lorsque  $S/N = 1$  et  $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ . Cette valeur de  $z_{min}$  est nettement inférieure à l'amplitude de vibration thermique du µlevier ( $z_{th} = 4 \times 10^{-3} \text{ Å} \times \text{Hz}^{1/2}$ ). Cette dernière représente la composante du bruit thermique qui est pratiquement la limite de base pour le système de détection. La valeur de  $z_{min}$  est mesurée à température ambiante et en présence d'air. Il est fort possible que la composante du bruit thermique mesurée dans l'eau soit plus petite que celle mesurée dans l'air. Finalement, une comparaison directe, entre les deux valeurs de bruit, montre que la valeur minimale détectable de  $z$  dépend du bruit de grenaille et se trouve juste au-dessus de la limite de base de détection.

### 3.4.2.b La technique interférométrique

Cette méthode repose sur la mesure de la différence de phase ( $\Delta\theta$ ) entre le faisceau laser réfléchi par le  $\mu$ levier et le faisceau laser de référence.

La figure 3.8 montre le schéma de montage du système de détection développé par Rugar et *al.* en 1988. Ce dernier est constitué d'un laser Helium-Néon de haute stabilité ( $\lambda = 632.8$  nm), d'un système optique composé d'un élargisseur de faisceau, d'une lame quart d'onde, d'une lentille, d'une fibre optique et d'une photodiode. Contrairement à la méthode de détection par déviation optique, la méthode interférométrique utilise un type classique de photodiode.

Le système optique isole le laser contre les rétro-réflexions et donne au faisceau laser une polarisation de type horizontale. Aussi, ce dispositif augmente la stabilité du système laser. La fibre optique ( $\phi_f = 4$   $\mu$ m) mène le faisceau laser aux composantes mécaniques de l'AFM. Son utilisation permet au microscope de fonctionner à l'air ou sous vide seulement. L'extrémité de la fibre est placée juste au-dessus du  $\mu$ levier à une distance de séparation de l'ordre de 10  $\mu$ m. Notons que 4% du faisceau laser réfléchi par cette extrémité de la fibre représente le faisceau de référence. Le reste du faisceau (96%) quitte la fibre et tombe sur l'extrémité du  $\mu$ levier. Toutefois, seule une petite fraction retourne dans la fibre à cause de la réflexion causée par le  $\mu$ levier. La puissance totale du faisceau laser réfléchi est déterminée par l'interférence entre les deux faisceaux réfléchis, i.e. les faisceaux réfléchis par la facette de la fibre et par le  $\mu$ levier.

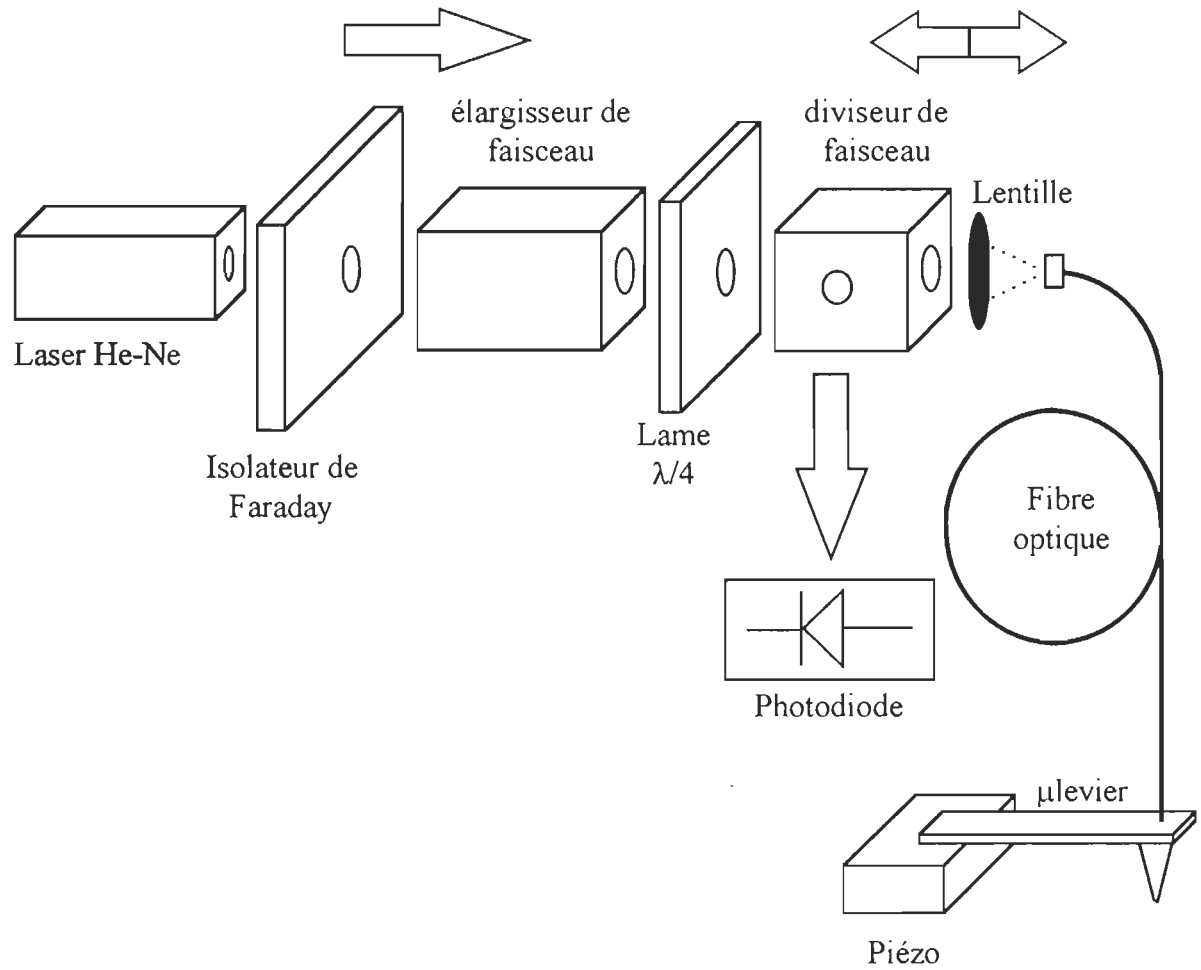


Figure 3.8: Schéma du montage du système de détection par la méthode interférométrique. Les flèches indiquent les directions du faisceau laser incident et celui réfléchi (Rugar *et al.*, 1988).

Pour déterminer la sensibilité de ce système de détection, il faut évaluer l'influence et l'impact de différents paramètres sur le déplacement minimal détectable du  $\mu$ levier. Une telle analyse montre que les réflexions multiples du faisceau laser au niveau de la cavité interférométrique sont négligeables. D'autre part, le déphasage entre les deux faisceaux réfléchis est ajusté à  $\pi/2$ . Le réglage de la distance de séparation, entre la fibre et le  $\mu$ levier, permet d'établir un équilibre entre la réflectivité de la fibre ( $R_f$ ) et celle du  $\mu$ levier ( $R_L$ ). Il est possible d'évaluer, suivant une méthode semblable à celle utilisée dans le cas de la méthode de déviation optique, la sensibilité de la méthode interférométrique. En considérant la composante du bruit de grenaille, associée au photocourant généré par la photodiode, l'expression du déplacement minimal détectable par cette méthode est la suivante:

$$z_{\min} = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{e \cdot \Delta f}{2 \cdot \eta \cdot P}} \quad (3.18)$$

On constate que  $z_{\min}$  dépend comme dans le cas de la détection par déviation optique, des paramètres suivants: la longueur d'onde ( $\lambda$ ), la bande passante ( $\Delta f$ ), la réponse spectrale de la photodiode ( $\eta$ ) et la puissance ( $P$ ) du faisceau laser réfléchi. Contrairement à la méthode de détection par déviation optique, l'amplitude des mouvements du  $\mu$ levier, détectable par la méthode interférométrique, est indépendante de la longueur du  $\mu$ levier.

Dans le cas où  $P = 47$  mW et  $\eta = 0.4$  A/W, le calcul du déplacement minimal détectable de  $z$  donne une valeur de  $7 \times 10^{-5} \text{ Å} \times \text{Hz}^{1/2}$ . Cette valeur est nettement inférieure

à celle calculée pour le cas de la déviation optique. Par conséquent, la méthode interférométrique est plus sensible que celle de la déviation optique lorsque l'AFM fonctionne dans l'air. Ceci n'est pas le cas lorsque ce dernier fonctionne en milieu liquide. Nous expliquons ce dernier résultat par l'instabilité de la distance qui sépare la facette de la fibre et le  $\mu$ levier. Celle-ci est due à la formation de ménisque qui exerce continuellement une pression sur la facette de la fibre.

La mesure de la densité de bruit de ce détecteur montre que le système laser est responsable en partie du bruit de basse fréquence, surtout celui situé à des fréquences inférieures à 2 kHz. Cette mesure indique que les vibrations mécaniques contribuent aussi au bruit de basse fréquence. Finalement, la densité de bruit se stabilise à  $1.7 \times 10^{-4} \text{ \AA} \times \text{Hz}^{1/2}$  pour toutes les fréquences supérieures à 5 kHz. Cette valeur représente approximativement le double de celle calculée pour le cas du bruit de grenaille. Cet excès de bruit provient probablement du bruit du système laser, du bruit de Johnson et de l'approximation  $R_f = R_L$ .

Le tableau 3.3 présente l'ensemble des avantages et inconvénients des deux méthodes optiques de détection décrites ci-dessus. Il montre la simplicité et l'efficacité de ces deux méthodes ainsi que leur sensibilité en mode régulier (mesure de déplacement statique du  $\mu$ levier) et celui de frappe (mesure de l'amplitude de mouvement de vibration du  $\mu$ levier). Il apparaît que ces deux méthodes sont plus précises en mode de frappe qu'en mode régulier. La différence qui existe entre ces deux méthodes se trouve au niveau du milieu d'opération de l'AFM, celui qui entoure la pointe et l'échantillon. En effet, l'AFM doté du système de détection interférométrique peut fonctionner seulement à l'air ou sous vide. Par contre,

Technique	Bruit	Avantages	Inconvénients
mesure par déviation optique	<p><i>mode régulier:</i>  <math>\sim 10^2</math> pm</p> <p><i>mode tapping:</i>  <math>\sim 3 \text{ pm} \cdot (\text{Hz})^{1/2}</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple, compact et stable</li> </ul> <p>Bonne sensibilité</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La constante de raideur <math>k</math> est indépendante du faisceau laser</li> <li>• Mesure de forces normales et latérales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\mu</math>levier réfléchissant</li> <li>• <math>\mu</math>levier très court</li> <li>• Sensibilité aux courants d'air et aux instabilités de la diode laser</li> </ul>
mesure par interférométrie	<p><i>mode régulier:</i>  <math>\sim 10</math> pm</p> <p><i>mode résonant:</i>  <math>\sim 0.05 \text{ pm} \cdot (\text{Hz})^{1/2}</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Fonctionne sous vide et à basse température</li> </ul> <p>Bonne sensibilité</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu sensible à la dérive thermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bruit associé à la stabilité du laser</li> <li>• Incapacité de mesurer les forces latérales</li> <li>• Limite l'opération de l'<i>AFM</i> à l'air et sous vide</li> </ul>

Tableau 3.3: Comparaison entre les techniques de détection par déviation optique et par interférométrie.

celui équipé de détecteur à déviation optique fonctionne à l'air, sous vide et en milieu liquide, ce qui indique la possibilité d'examiner la topographie de matériaux biologiques en milieu aqueux (conditions similaires à celles du milieu *in vivo*).



## Chapitre IV

### IV. Matériel et Méthodes

#### 4.1 Préparation de films de chlorophylle $a$ microcristalline

Nous avons préparé les films de Chl  $a$  microcristalline suivant la méthode décrite dans l'étude des propriétés électriques de films de Chl  $a$  (Boussaad, 1991). La préparation de la solution de Chl  $a$  microcristalline est également effectuée suivant la même méthode. Toutefois, nous avons utilisé la Chl  $a$  préparée par la compagnie Trifolio-M GMBH, Lahnau (Allemagne). Cette Chl  $a$  est scellée dans des fioles de verre sous vide.

Nous avons dissous 1 mg de Chl  $a$  dans un ballon jaugé qui contient 10 ml d'isooctane (2,2,4-triméthylpentane). Ce solvant, de grade HPLC, est commercialisé par la compagnie Aldrich Co, Wisconsin (USA). La solution de Chl  $a$  est ensuite agitée à l'aide d'un bain à ultrason (Astrson, New-York, USA) pendant  $\sim 60$  minutes. La température du bain au moment de l'agitation de la solution de Chl  $a$  est maintenue à environ 5 °C. Nous avons vérifié la qualité de la solution de Chl  $a$  microcristalline à l'aide de la mesure de son spectre d'absorption. Cette solution est jugée convenable pour la préparation de films électrodéposés lorsque le rapport, entre les deux absorbances ( $Abs_{740}/Abs_{660}$ ), est supérieur ou égal à 4.

L'électrodéposition de la Chl  $a$  microcristalline nécessite l'utilisation d'électrodes métalliques. La technique d'évaporation de métaux sous vide permet la préparation d'électrodes métalliques de surface propre et de structure polycristalline ou monocristalline. Nous avons préparé des films d'Au(111) suivant la méthode décrite par DeRose et *al.*

(1991). En effet, les films d'Au(111) ont été évaporés sur des substrats de mica nettoyés par la méthode de clivage. L'évaporation de l'Au était sous vide ( $\sim 10^{-6}$ — $10^{-5}$  torr) et sur des substrats de mica chauffés jusqu'à une température de 300 °C. Les films d'Au(111) sont ensuite refroidis doucement ( $\sim 24$  hrs). Leur épaisseur a été mesurée au moment de l'évaporation de l'Au et elle est de l'ordre de 300 nm.

La procédure d'électrodéposition consiste dans l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes [Au(111) et platine] plongées dans la solution de Chl a microcristalline. L'intensité du champ électrique appliqué varie entre  $5 \times 10^3$  et  $25 \times 10^4$  V/m. Dans la cellule d'électrodéposition, l'électrode de platine est polarisée positivement par rapport à celle de l'Au(111). Cet arrangement d'électrode permet au champ électrique de déplacer les colloïdes de Chl a vers le film d'Au(111). Le déplacement de colloïdes dure 7 minutes et engendre un film de Chl a d'une épaisseur de  $\sim 300$  nm. Cette dernière valeur de l'épaisseur est déduite de la densité optique mesurée à 740-745 nm. Nous avons également déposé, par la méthode de la goutte (50-100  $\mu$ l), les colloïdes de Chl a sur deux substrats différents [mica et Au(111)]. Cette deuxième méthode nous permet d'effectuer une étude comparative entre les colloïdes électrodéposés et ceux déposés par la goutte. Il est important de mentionner que tous les films de Chl a sont examinés par STM ou AFM dans la demi-heure qui suit leur préparation.

#### **4.2 Préparation de films Langmuir-Blodgett de chlorophylle a**

Nous avons préparé deux types de films Langmuir-Blodgett (LB) de Chl a. Il s'agit, en premier lieu, de films préparés à partir de solutions de Chl a microcristalline. Les

monocouches de Chl a microcristalline sont préparées à la surface d'un bain rempli d'une solution de tampon phosphate de concentration égale à  $1 \times 10^{-3}$  M (pH = 8.0). La procédure de préparation de ces monocouches commence par l'étalement de 160  $\mu$ l de la solution de Chl a microcristalline à l'interface air/eau. La concentration de cette solution est égale à celle de la solution utilisée dans la préparation de films électrodéposés ( $10^{-1}$  g/l).

Après un temps d'attente de l'ordre de 20 minutes (temps nécessaire à l'évaporation du solvant d'étalement: l'iso-octane), la monocouche est compressée jusqu'à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m. La vitesse de compression de la monocouche de Chl a est égale à  $3 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Une fois la pression de surface voulue est atteinte, nous avons procédé au transfert d'une ou 7 monocouches sur le mica et l'Au(111). La vitesse de plongée et de montée du substrat est égale à 2 mm/min. Le taux de transfert de la monocouche sur ces deux substrats est estimé à 0.80.

Nous avons également préparé des films LB à partir d'un autre type de solution de Chl a. Dans ce cas, nous avons utilisé la solution formée de 1 mg de Chl a (Trifolio-M GMBH, Lahnau, Allemagne) dissoute dans 5 ml de benzène ( $2 \times 10^{-1}$  g/l). Le benzène, de grade HPLC, est commercialisé par Aldrich Co., Wisconsin (USA). Contrairement à la solution précédente, la solution de Chl a dissoute dans le benzène nécessite qu'une petite durée d'agitation (quelques minutes). Nous avons utilisé le même bain et la même sous-phase que dans le cas de la Chl a microcristalline pour la préparation des films LB. Par contre, le volume de la solution de Chl a étalée (80  $\mu$ l) est nettement inférieur à celui cité ci-dessus. La différence entre les deux volumes étalés tient compte de celle entre les concentrations des

deux solutions de Chl  $\alpha$ . La vitesse de compression de la monocouche est égale à  $1.5 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le temps d'attente, écoulé entre l'étalement et le début de la compression de la monocouche, est aussi de l'ordre de 15 minutes. Nous avons effectué le transfert d'une monocouche de Chl  $\alpha$  sur le graphite à une pression de surface de  $20 \pm 1 \text{ mN/m}$ . Le rapport de déposition de la monocouche est estimé à 0.90. Il est important de mentionner que la monocouche de Chl  $\alpha$  possède une bonne stabilité à l'interface air/eau ; la pression de surface était constante pendant  $\sim 24$  heures.

## Chapitre V

### V. Mise au point d'un microscope à force atomique

#### 5.1 Conception du senseur du microscope à force atomique

La mise au point d'un microscope à force atomique (AFM) est une tâche très délicate car elle nécessite l'utilisation de technologies très avancées. La conception d'un AFM demande une grande attention vis-à-vis l'ensemble des pièces du montage.

Dans une première étape, nous avons commencé par la conception de la pièce maîtresse du microscope appelée tête de l'AFM. La tête AFM abrite la diode laser, la photodiode à quatre quadrants (détecteur de position) et le support qui maintient ensemble le  $\mu$ levier et la pointe. Ces éléments (surtout les deux premiers) sont nécessaires à la fabrication d'un système de détection sensible qui mesure les petits mouvements du  $\mu$ levier. Dans cette étude, nous avons choisi de construire un détecteur qui fonctionne suivant le principe de la déviation optique.

La figure 5.1 montre le schéma d'assemblage du microscope à force atomique. Ce schéma correspond à une vue de coupe suivant le plan vertical. Nous référons le lecteur au chapitre X dans le cas où l'examen individuel des pièces du montage est nécessaire. Les figures de ce chapitre montrent les vues et les dimensions de toutes les pièces principales qui forment le montage de la figure 5.1.

Nous avons construit la tête du microscope sous la forme d'un cylindre afin de maximiser l'isolation contre les courants d'air et la lumière environnante. Les courants d'air

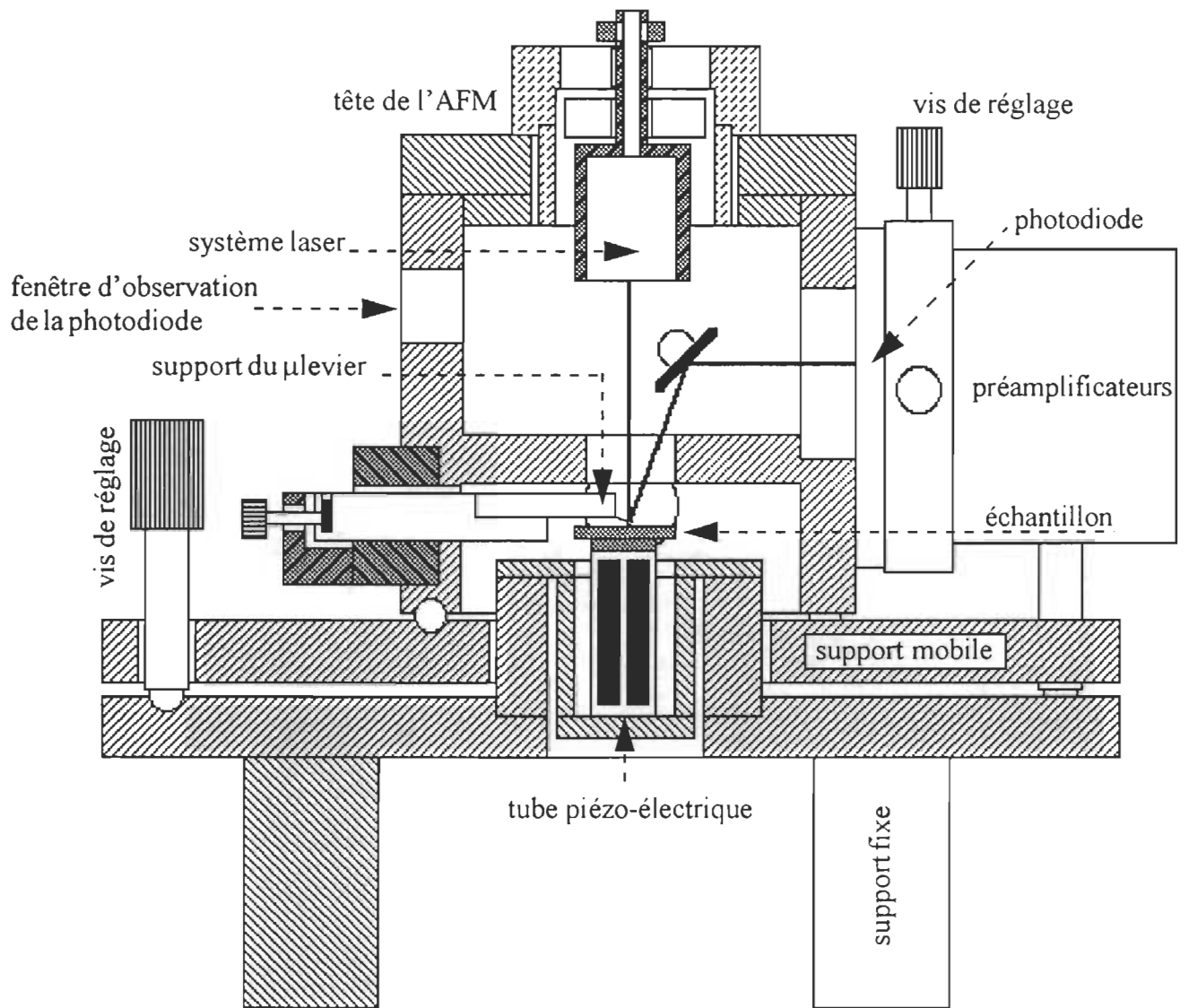


Figure 5.1: Vue de coupe verticale du montage du microscope à force atomique (AFM).

sont capables d'influencer le milieu (air) qui se trouve à l'intérieur de la tête AFM. Ceci provoque des changements d'indice de réfraction du milieu capables d'altérer la direction du faisceau laser réfléchi par le  $\mu$ levier.

Nous avons employé l'acier inoxydable comme matériau de construction de la tête AFM, matériau qui minimise l'effet de la dérive thermique. Nous avons placé quatre fenêtres (trous), sur la tête de l'AFM, suivant certains angles dans le but d'offrir à l'utilisateur une vue panoramique des différentes composantes de l'AFM. Les deux trous ( $\phi_t = 12.7$  mm), qui sont diamétralement opposés l'un à l'autre, permettent une très bonne évaluation de la distance de séparation entre la pointe et la surface de l'échantillon. Le troisième trou ( $\phi_t = 12.7$  mm), percé à un angle de  $35^\circ$ , assure la détermination de la position de la tache laser par rapport à l'extrémité libre du  $\mu$ levier. Par contre, le quatrième trou ( $\phi_t = 12.7$  mm) offre une vue complète de la photodiode. Cette vue nous permet d'observer la position de la tache laser par rapport à la facette de la photodiode.

La figure 5.2 montre une photo globale du microscope à force atomique. Cette vue présente la position de l'ensemble des trous percés dans la tête de l'AFM.

La diode laser (Melles & Griot, Irvine, USA) est montée sur un système ajustable qui assure le réglage de la distance focale. Ce système optique est adapté à la diode laser et il est capable de focaliser le faisceau laser en un point de diamètre moyen égal à  $\sim 40$   $\mu$ m.

La diode laser et son système optique sont fixés sur un support orientable qui assure le réglage de la position de la tache laser par rapport à celle du  $\mu$ levier (ajustement suivant le plan horizontal). Ce système (Newports Co., Irvine, USA) est capable d'effectuer des

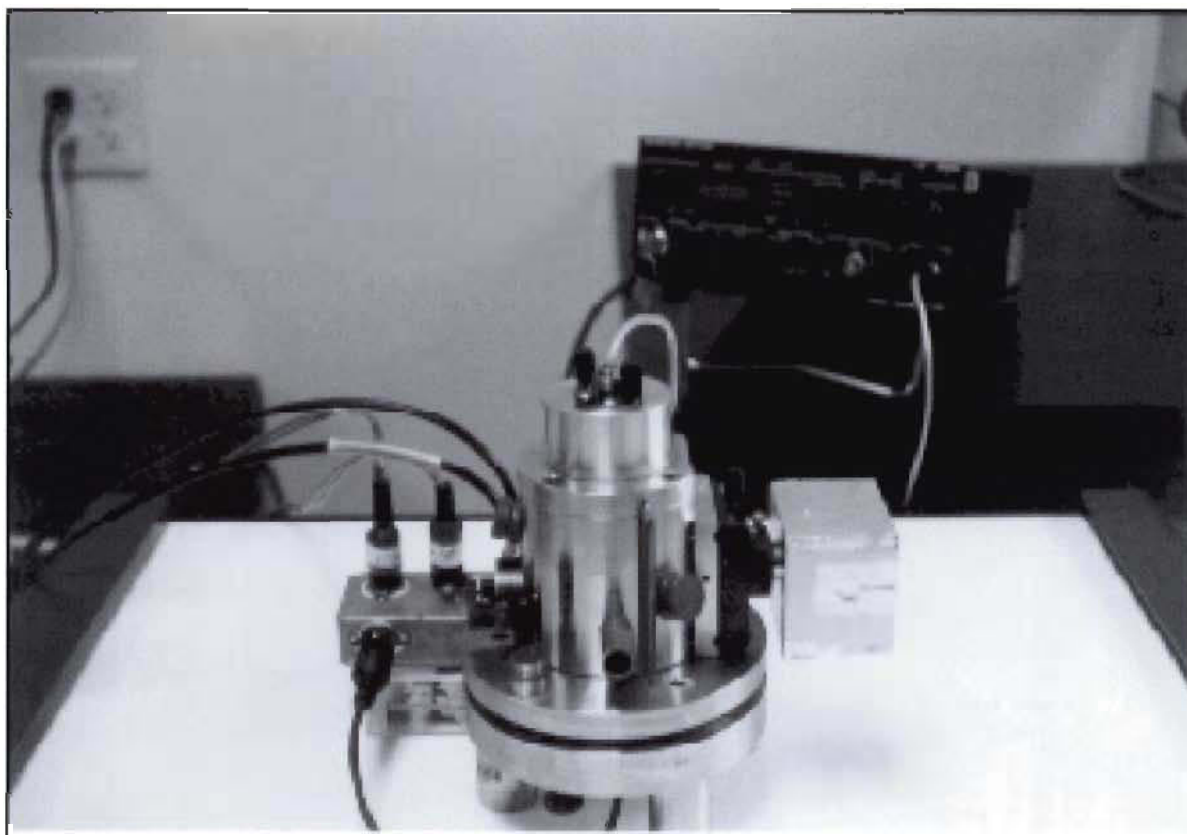


Figure 5.2: Vue globale du montage du microscope à force atomique (AFM).



ajustements très fins. En effet, les pas de vis, responsables des mouvements d'orientation, permettent d'atteindre des résolutions de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . Rappelons que la majorité des  $\mu$ leviers possèdent une longueur moyenne de 100  $\mu\text{m}$  et une largeur moyenne de 15  $\mu\text{m}$ . Comparé à la taille du  $\mu$ levier, il est clair que ce système d'ajustement offre suffisamment de précision pour permettre des réglages simples et rapides. La stabilité de ce système est nécessaire au bon fonctionnement de l'AFM et durant les tests préliminaires nous n'avons observé aucune perte de signal importante à la sortie de la photodiode (chute de tension développée par chaque segment de la photodiode). La position de ce système facilite l'alignement du faisceau laser incident suivant la normale au plan du  $\mu$ levier. Il est important de mentionner que parfois un angle maximal de  $10^\circ$  apparaît entre le faisceau laser incident et la normale au plan du  $\mu$ levier. Cet angle provient de l'erreur sur la position centrale du  $\mu$ levier. Elle représente la distance de séparation entre l'extrémité du  $\mu$ levier et le milieu du cercle de la partie du bas de la tête AFM. Son apparition n'affecte nullement le fonctionnement de l'AFM, mais rend difficile le réglage de la position de la tache laser par rapport à celle du  $\mu$ levier.

La pointe et le  $\mu$ levier sont placés dans la partie inférieure de la tête AFM. Ils sont attachés à un support de forme rectangulaire dont le plan inférieur est incliné de  $10^\circ$  par rapport au plan horizontal. Cet angle d'inclinaison du  $\mu$ levier est nécessaire au fonctionnement du système de détection. De plus, il assure le contact de la pointe AFM avec la surface de l'échantillon. Le support est inséré dans un guide fixé sur le côté du bas

de la tête AFM. Ce dernier assure l'ajustement de la position de la pointe AFM par rapport à la surface de l'échantillon.

Une fois la tache laser ajustée au-dessus de l'extrémité libre du plevier, le faisceau laser est réfléchi suivant une direction inclinée d'un angle de  $10^\circ$  par rapport à la verticale. Cet angle de réflexion peut changer de quelques degrés à cause de l'erreur mentionnée ci-dessus.

Le miroir, placé au-dessus du support du plevier, re-dirige le faisceau laser réfléchi vers le centre de la photodiode. Ce miroir est monté sur un support rotatif dans le but d'assurer le réglage de la position de la tache laser par rapport au centre de la photodiode. La distance de séparation entre le miroir et la photodiode est égale à 2 cm. Par contre, la longueur du trajet optique entre la pointe et la photodiode est égale à 4 cm.

La photodiode est montée sur un support qui est attaché à un système de translation. Ce dernier (LP-05-XY, Newport Co., Irvine, USA) centre la tache laser suivant le plan de la facette de la photodiode afin de bien distribuer la puissance du faisceau laser sur les deux quadrants de la photodiode.

## **5.2 Conception du balayeur du microscope à force atomique**

La compréhension du principe de fonctionnement d'un tube piézo-électrique est importante au bon fonctionnement de l'AFM puisqu'il joue le rôle de balayeur. En effet, la taille, le nombre d'électrodes et l'amplitude de la tension électrique appliquée aux électrodes déterminent la portée, la sensibilité latérale (le plan de la surface de l'échantillon) et verticale (la normale au plan de la surface) du balayeur. Ces paramètres sont caractéristiques au

mouvement du balayeur. L'amplitude ( $A_B$ ) et la fréquence ( $f_B$ ) de modulation de la tension électrique appliquée aux électrodes du balayeur déterminent la dimension de l'image AFM ( $S_z$ : *scan size*) et la vitesse de balayage de la surface ( $S_r$ : *scan rate*). La portée (dimension maximale de l'image) de l'AFM correspond à l'amplitude maximale de la tension électrique appliquée aux électrodes du balayeur. D'autre part, la vitesse de balayage ( $S_r$ ), appelée vitesse de ligne, est égale au double de la fréquence de modulation ( $2 \times f_B$ ) de la tension électrique appliquée aux électrodes du balayeur et son unité s'exprime en ligne/seconde. Dans le cas où on considère seulement la valeur de  $f_B$ , la vitesse de balayage s'exprime en Hertz (Hz).

Nous avons fabriqué le balayeur de notre AFM à partir d'un tube piézo-électrique (EBL#2) fourni par la compagnie Staveley Sensors Inc., Hartford (USA). Ce genre de tube possède les dimensions suivantes: longueur ( $L_p$ ) = 25.4 mm, diamètre ( $\phi_p$ ) = 6.35 mm et épaisseur ( $e_p$ ) = 0.51 mm.

La procédure de fabrication du balayeur consiste dans la division de la surface externe du tube piézo-électrique en quatre parties égales. Cette division est effectuée à l'aide d'une attaque chimique menée sur des régions spécifiques. Nous avons utilisé une solution d'acide nitrique de concentration égale à 1-2 M. Les électrodes formées de l'attaque chimique sont séparées par des espaces de céramique de largeur égale à 1 mm. Ces derniers isolent électriquement les électrodes l'une de l'autre (résistance infinie). Cependant, la surface interne du tube piézo-électrique est intacte. Elle forme seulement une électrode.

Les quatre électrodes, formées sur la partie externe de tube piézo-électrique, sont responsables des mouvements du balayeur suivant les deux axes du plan de la surface de l'échantillon. Chaque ensemble de deux électrodes, diamétralement opposées, activent le balayeur suivant la direction normale au plan de la surface de l'une des électrodes. Nous avons associé l'axe X aux électrodes dont la normale au plan de la surface est parallèle à l'axe du  $\mu$ levier. Par contre, les deux électrodes, dont la normale au plan de la surface est perpendiculaire à l'axe du  $\mu$ levier, forment l'axe Y. D'autre part, l'électrode formée par la face interne du tube piézo-électrique constitue l'axe Z du balayeur.

La calibration du balayeur est une étape critique, nécessaire et garante de la précision du microscope. Elle obéit à des normes bien connues. Trois types de surfaces peuvent être utilisées pour la calibration de l'AFM : il s'agit du graphite, le mica et la grille de diffraction.

Le graphite et le mica sont utilisés pour la calibration de l'AFM aux petites échelles ( $S_z < 20$  nm), à savoir l'échelle atomique. Le principe d'une telle calibration est simple et il repose sur la détermination de la sensibilité du balayeur (Volts/nm) suivant ses trois axes. D'autre part, l'utilisation de la grille de diffraction de pas égal à  $1\ \mu\text{m}$  apporte, dans le cas nécessaire, une correction à la sensibilité définie ci-dessus. En effet, lorsque la dimension de l'image est supérieure à  $5\ \mu\text{m}$ , le mouvement du balayeur se trouve légèrement affecter par une hystérésis. Dans de telles conditions, la calibration doit se faire après qu'une correction soit apportée à l'image, i.e. un aplatissement de la surface.

### 5.3 Circuits électroniques du microscope à force atomique

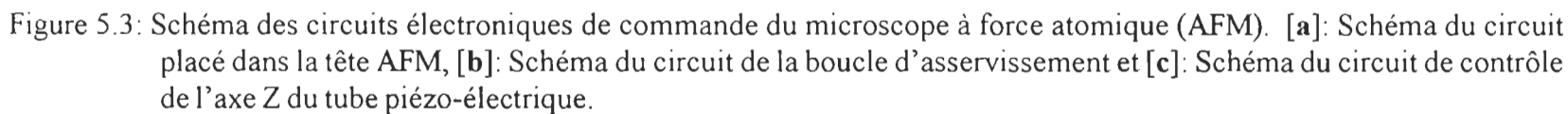
#### 5.3.1 Circuit de mesure de la force

Le circuit électronique situé au niveau de la tête AFM, précisément à l'arrière de la photodiode, agit comme premier étage d'amplification. Il s'occupe de la conversion des photocourants, générés par les deux parties de la photodiode, en tension électrique ; il joue le rôle d'un convertisseur courant-tension: ( $I-V$ ). Cette tâche est effectuée par deux amplificateurs opérationnels de type OPA 627 BP (Burr Brown Co., Tucson, USA).

La figure 5.3.a présente le schéma de ce circuit électronique. Deux éléments passives (résistance et capacitance) sont liés aux bornes de chaque amplificateur opérationnel. En considérant le montage en parallèle des deux derniers éléments, il s'avère que le circuit électronique possède une bande passante ( $\Delta f$ ) de largeur égale à 25 kHz.

Dans le montage du microscope, nous avons utilisé une photodiode à quatre quadrants. Les quadrants sont interconnectés de sorte que le système détecte seulement les forces normales au  $\mu$ levier. Cette petite modification rend la photodiode à deux quadrants. Ceci explique l'utilisation de deux convertisseurs  $I-V$  au niveau du circuit électronique.

Le même circuit détermine la différence ( $\Delta V$ ) et la somme ( $\Sigma V$ ) entre les deux tensions électriques à la sortie des convertisseurs  $I-V$ . La différence est effectuée à l'aide d'un amplificateur d'instrumentation de type AMP 01 EX (Analog Device, PMI Division, Norwood, USA). Par contre, la somme est effectuée par un circuit intégré, de type INA 105 KP (Burr-Brown Co., Tucson, USA), configuré en mode sommateur. Le gain attribué aux



amplificateurs de différence et de somme est respectivement égal à 10.0 et 1.0 (tolérance de 0.5%).

### **5.3.2 Circuits de contrôle du microscope à force atomique**

#### **5.3.2.a Circuit de contrôle de l'intensité de la force**

Le circuit de contrôle est situé dans une boîte métallique loin de la tête AFM. Il forme la boucle d'asservissement (*feed-back system*) nécessaire au fonctionnement de l'AFM.

La figure 5.3.b présente le schéma du circuit électronique qui traite les signaux électriques en provenance du circuit de la tête AFM ( $\Delta V$  et  $\Sigma V$ ). Ce circuit est constitué d'un amplificateur inverseur à gain unitaire, un amplificateur de différence, un amplificateur intégrateur, un amplificateur proportionnel, un amplificateur sommateur et un amplificateur suiveur. Toutes ces fonctions sont exécutées par les amplificateurs opérationnels de type OPA 627 BP (Burr-Brown Co., Tucson, USA) montés suivant différentes configurations.

L'amplificateur suiveur représente la porte de sortie du circuit de contrôle. Sa sortie est directement connecté à l'entrée de l'amplificateur de haute tension qui actionne le balayeur suivant l'axe Z. L'amplificateur suiveur joue le rôle de tampon entre le circuit de contrôle et celui de l'amplificateur de haute tension. Ce dernier est capable de produire des tensions électriques d'amplitude comprises entre -150 et +150 V. Le gain, attribué à cet amplificateur de haute tension, est égal à 15.0 (tolérance de 0.5%).

Comparé à l'amplificateur suiveur, l'amplificateur inverseur joue le rôle de porte d'entrée du circuit de contrôle. Il adapte la polarité du signal électrique de différence ;

détermination de la bonne polarité du signal de différence. En effet, le signe du signal de différence détermine le type de correction que le circuit de contrôle apporte aux mouvements du balayeur.

L'amplificateur de différence compare le signal de différence à un signal de référence dans le but de maintenir constante l'intensité de la force durant les balayages de la surface de l'échantillon. L'amplitude du signal de référence correspond à une intensité de force prédéfinie.

Les amplificateurs intégrateur et proportionnel forment le cœur du circuit de contrôle. Ils déterminent le temps et l'amplitude de la réponse du circuit de contrôle vis-à-vis les mouvements de la pointe AFM. L'ajustement de ces deux paramètres se fait par l'intermédiaire de deux résistances variables (0-100 k $\Omega$ ; tolérance de 0.1%) connectées aux deux amplificateurs.

Finalement, l'amplificateur sommateur additionne les signaux électriques produit par les amplificateurs intégrateur et proportionnel. Il additionne les composantes de basse fréquence (signal de l'intégrateur) et de haute fréquence (signal du proportionnel) du signal électrique.

#### **5.3.2.b Circuit de contrôle du balayeur**

Le circuit électronique qui traite les signaux électriques produit par la carte d'acquisition de données de type AT-MIO 16 (National Instrument, Austin, USA) est composé de deux amplificateurs suiveur et inverseur (similaire à ceux utilisés dans les circuits de la figure 5.3). La carte d'acquisition de données possède huit entrées, associées à



un seul convertisseur analogue/digital (ADC: *Analog Digital Converter*), et deux sorties associées à deux convertisseurs digital/analogue (DAC: *Digital Analog Converter*). Les convertisseurs placés aux entrées (ADC) et sorties (DAC) ont tous une résolution de 16 bits. De plus, ils sont capables d'effectuer des échantillonnages de signaux électriques à des fréquences ( $f_e$ ) de 100 kHz par canal.

Les ADC de la carte captent tous les signaux électriques en provenance du circuit de contrôle de la force. Par contre, ses DAC produisent des signaux électriques d'amplitude comprise entre 0 et 10 V en mode unipolaire. Les deux signaux électriques générés par les DAC sont modulés (forme de V) et activent le balayeur de l'AFM suivant les deux axes du plan de la surface de l'échantillon. Leur amplitude correspond à la dimension de l'image AFM ( $S_z$ ) et leur fréquence de modulation correspond à la vitesse de balayage ( $S_r$ ).

Ces deux signaux électriques passent simultanément par un étage de filtration  $RC$  afin d'assurer la continuité des mouvements du balayeur. La bande passante ( $\Delta f$ ) de ce filtre dépend principalement de la vitesse de balayage et elle s'ajuste automatiquement aux besoins de l'opérateur. Les signaux filtrés sont acheminés ensuite vers un diviseur de tension électrique afin de préserver la résolution des DAC (16 bits) aux petits balayages (dimension d'image  $< 50$  nm). Celui-ci est capable d'effectuer les divisions suivantes: 1/1 et 1/10.

Un étage de deux amplificateurs suiveurs (OPA 627 AP) duplique les signaux produits par les deux sorties de la carte d'acquisition de données. Les signaux dupliqués sont ensuite acheminés vers deux amplificateurs inverseurs à gain unitaire afin de leur donner une polarité inverse à celle des signaux à la sortie de la carte d'acquisition. Ce traitement du signal

permet de fournir, à chaque axe (X et Y) du balayeur, deux signaux de même type mais de polarité opposée. Les quatre signaux sont acheminés vers un étage d'amplificateurs de haute tension associés aux axes (X et Y) du balayeur. Les gains (15.00), attribués aux amplificateurs de haute tension, sont ajustés l'un par rapport à l'autre avec une tolérance de 0.5%.

## Chapitre VI

### VI. Résultats

#### 6.1 Étude des films de chlorophylle *a* microcristalline

##### 6.1.1 Structure des colloïdes déposés par la goutte sur le mica

Avant d'entamer ce chapitre, nous tenons à mentionner que l'ensemble des résultats présentés ici sont reproductibles. Le nombre minimum d'échantillons examinés par type d'expérience (goutte, électrodéposition, technique L-B) est égale à 9. Ces échantillons ont été préparés à partir d'au moins 3 différentes solutions de Chl *a*, solutions préparées à partir de différents lots. Également, les surfaces de substrats (mica et graphite) ont été nettoyées à chaque fois par clivage. Par contre, celle de l'Au(111) n'a été utilisée qu'une seule fois (pas de réutilisation).

Le nombre moyen d'images acquises par échantillon varie entre 40 et 60. Ces images ont été prises sur au moins 3 différentes régions de la surface du même échantillon. Deux des quatre caractéristiques de l'image seront mentionné tout au long de ce chapitre, il s'agit de la dimension ( $S_z$ : *Scan Size*) ainsi que la plage Z ( $Z_r$ ). Les deux autres caractéristiques (vitesse de balayage ( $S_r$ : *Scan rate*) et force ou courant tunnel) seront mentionnées dans la légende des figures. La plage Z correspond à la hauteur maximale mesurable dans une image. En d'autres termes, c'est la différence de hauteur entre le point le plus haut et le plus bas de l'image. Pour une distribution de couleur par défaut, la plage Z correspond également à la différence de niveau entre le point le plus lumineux et le plus sombre. Cette dernière définition de la plage Z est qualitative.

Nous avons examiné en premier lieu le dépôt formé par les colloïdes de Chl a microcristalline sur le substrat de mica. La déposition de 4 gouttes (60 à 80  $\mu\text{l}$  par goutte) de solution de Chl a microcristalline (concentration de  $10^{-1}$  g/l) sur différentes régions de la surface du substrat rend la distribution du dépôt uniforme. De plus, cette déposition est effectuée après une sonication de la solution en présence de glace. La durée moyenne de sonication de la solution est de l'ordre de 60 minutes.

Les images AFM (6.1.a ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 300 \text{ nm}$ ), 6.1.b ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 300 \text{ nm}$ )) de la figure 6.1 montrent l'état de la surface de mica couverte par un dépôt de colloïdes de Chl a microcristalline. On considère que la forme de croissant obtenue dans l'image 6.1.a correspond à la structure d'une grande partie d'un colloïde de Chl a microcristalline. Ce dernier apparaît dans l'image 6.1.b comme un rassemblement d'agrégats de Chl a microcristalline. L'agrégat définit ici correspond au complexe formé par deux ou plusieurs molécules de Chl a. De plus, le type d'agrégat varie selon la dimension et la forme.

L'image 6.1.b est la même que l'image 6.1.a pour ce qui concerne le contenu, mais pas pour ce qui concerne le contraste. Le fort contraste de cette image est une redéfinition de l'origine des teintes par rapport à l'origine absolue des hauteurs. Cette transformation s'apparente à une redistribution de populations de pixels parmi les différentes teintes. La présentation de l'image 6.1.b avec un fort contraste facilite la distinction entre les agrégats de Chl a microcristalline dans le colloïde. D'ailleurs, leurs bords sont nettement plus visibles

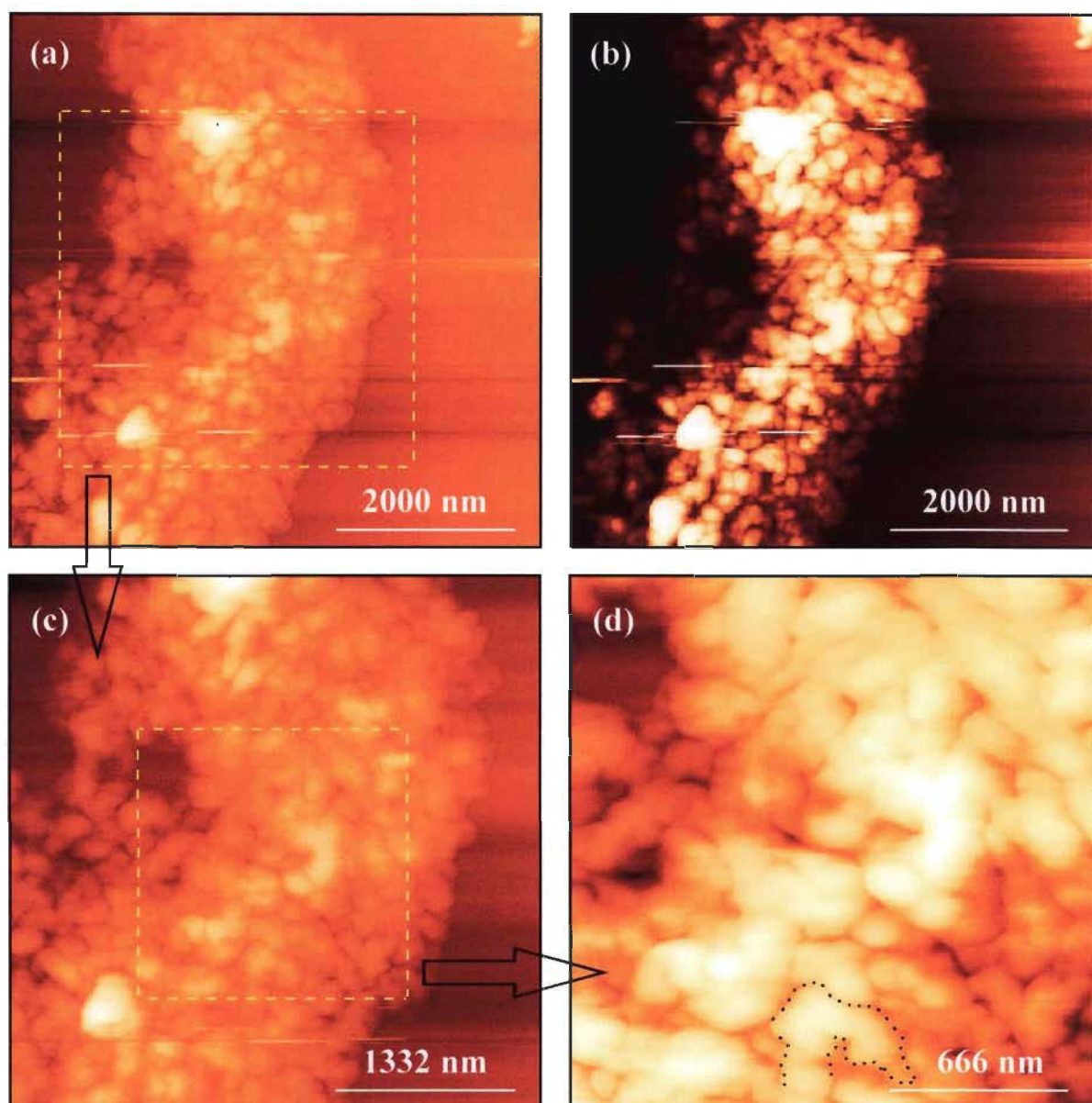


Figure 6.1: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle *a* microcristalline déposés sur le mica par la méthode de la goutte. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz. Le trait discontinu noir dans l'image (d) cerne un agrégat dont le type sera défini plus loin (type S).

dans cette image que dans l'image 6.1.a. On note également une très bonne compacité des agrégats dans le colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline. Toutefois, leur arrangement ne possède aucune orientation spécifique.

L'image 6.1.c ( $S_z = 4 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 300 \text{ nm}$ ) représente un agrandissement (facteur de 1.5) de la zone délimitée par le carré en traits interrompus courts qui se trouve sur l'image 6.1.a. De façon similaire, l'image 6.1.d ( $S_z = 2 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 300 \text{ nm}$ ) n'est autre qu'un agrandissement (facteur de 2.0) de la zone incluse dans le carré de l'image 6.1.c. Chacune des deux flèches en traits noirs lie la zone encadrée à son agrandissement respectif. Le facteur d'agrandissement est défini comme étant le rapport entre la dimension du côté de l'image agrandie et celle du côté de la zone qui lui correspond dans l'image dont elle est issue. Ces deux images montrent la texture de la surface du colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline. Dans l'image 6.1.d, la surface du colloïde est pommelée et en même temps courbée. Les aspérités de la surface représentent les cotés de différents agrégats de Chl  $\alpha$  microcristalline.

La longueur moyenne d'un colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline peut atteindre  $10 \mu\text{m}$  et celle de ses agrégats varie entre 150 et 520 nm. Il est possible que certains colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline soient de dimension supérieure à  $10 \mu\text{m}$ . Cette suggestion tient compte du fait qu'une petite partie du colloïde manque au bas de l'image 6.1.a. En tenant compte des valeurs de  $Z_r$  et  $S_z$  de l'image 6.1.a, nous considérons le colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline comme une particule de dimension micrométrique. D'autre part, la vitesse de balayage ( $S_r = 4.3 \text{ Hz}$ ) choisie représente la vitesse optimale pour la visualisation de ces colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. Ce choix a permis de réduire l'effet de la force d'adhésion entre la pointe et

la surface de l'échantillon. Nous considérons le choix de vitesses supérieures à 2 Hz comme un signe de la présence de la force d'adhésion d'intensité non négligeable ; l'intensité de la force d'adhésion entre la pointe et l'échantillon devient comparable à celle de la force de balayage.

La figure 6.2 présente le profil du colloïde qui apparaît dans l'image 6.2.a. Le profil, défini ici, représente le contour d'une section donnée et ne correspond pas automatiquement au parcours de la pointe. L'allure de ce profil indique une légère inclinaison ( $\sim 1^\circ$ ) de la surface du mica par rapport au plan horizontal. Ceci apparaît fréquemment dans les images AFM et elle est due à l'inclinaison du substrat. De plus, le colloïde possède, à cet endroit, une largeur égale à  $3.23 \mu\text{m}$  et une hauteur de  $66.80 \text{ nm}$ . Ce profil montre également ceux de différents agrégats du colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline. Les contours des agrégats révèlent une similarité d'ordre qualitatif de leur topographie et une disparité aléatoire de leur dimension. La largeur et la hauteur des agrégats varient selon les gammes suivantes:  $197.80\text{-}395.60 \text{ nm}$  pour la largeur et  $14.80\text{-}48.90 \text{ nm}$  pour la hauteur.

Les profils, pris à divers endroits, suivant la direction parallèle au segment [AB] (voir image 6.2.a) montrent l'augmentation de la largeur du colloïde au bas de l'image 6.2.a. Ceci nous amène à penser que l'état du colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline, dans la solution, ressemble à celui d'un sac d'agrégats. Nous considérons ceci comme étant le paramètre déterminant de la forme globale du colloïde sur le substrat. En conséquence, la partie du colloïde au bas de l'image 6.2.a est la plus pesante.

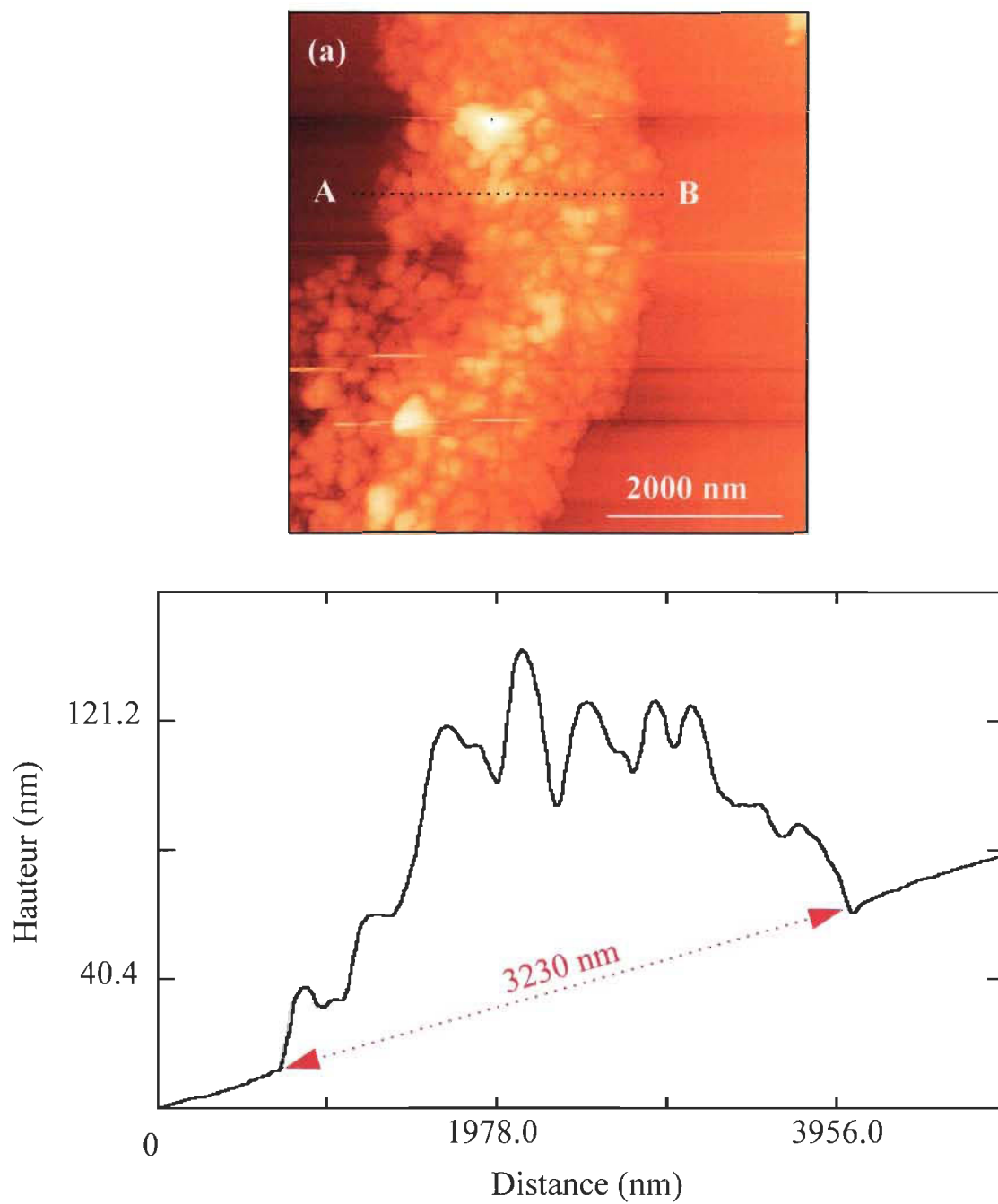


Figure 6.2: Courbe du profil d'un colloïde de Chlorophylle *a* microcristalline déposé sur le mica. La ligne interrompue tracée dans l'image [a] indique le tracé de ce profil.



### 6.1.2 Structure des colloïdes déposés par la goutte sur l'Au(111)

Les dépôts de colloïdes examinés dans cette section sont préparés de la même façon que dans la section précédente, mais à partir d'une solution différente. Nous avons également étudié les dépôts préparés à partir de la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline utilisée précédemment (section 6.1.1). Dans les deux cas, nous n'avons noté aucune différence majeure entre les résultats obtenus.

La figure 6.3 présente deux images STM qui montrent l'état de la surface de l'Au(111) avant (6.3.a:  $S_z = 5 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 20 \text{ nm}$ ) et après (6.3.b:  $S_z = 5 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 30 \text{ nm}$ ) la déposition de colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. Dans l'image 6.3.a, on aperçoit la structure polycristalline connue pour la surface de l'or. Les domaines, obtenus dans cette image, représentent les îles d'or et leurs surfaces sont formées de plusieurs terrasses d'Au(111). La largeur moyenne des îles d'or varie entre 250 et 500 nm. Cette image est considérée comme étant une image de référence.

Une marque très particulière est indiquée dans l'image 6.3.b à l'aide de deux flèches en trait noir. Cette marque représente la frontière de séparation entre la partie couverte et celle découverte de la surface d'Au(111). La partie du haut de l'image 6.3.b correspond à la surface découverte de l'Au(111), alors que celle du bas représente la partie formée par le dépôt de colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. À première vue, la texture du dépôt de colloïdes sur l'Au(111) est différente de celle obtenue sur le mica. Cette dernière est présentée dans l'image 6.1.a. D'autre part, la surface découverte de l'Au(111) correspond à celle présentée dans l'image de référence. Cette observation montre que le dépôt de

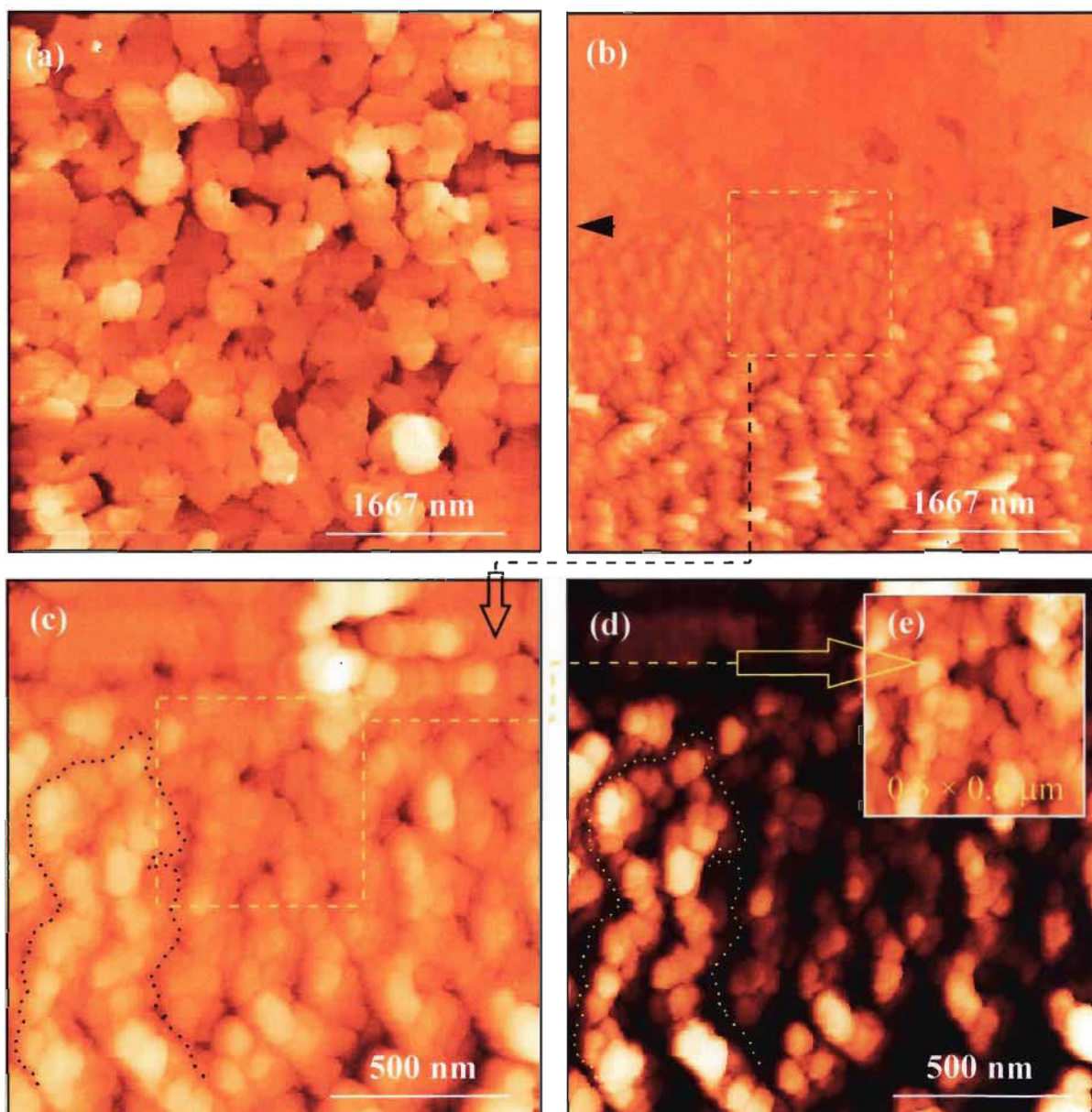


Figure 6.3: Images STM de l'Au(111) [a] et de colloïdes [b, c, d et e] de Chlorophylle  $a$  microcristalline déposés sur l'Au(111) par la méthode de la goutte. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à 0.45 nA, -100 mV et 2 Hz, respectivement. Le trait discontinu noir dans l'image (c) délimite un agrégat de type S.

colloïdes ne couvre pas la totalité de la surface d'Au(111). On pense qu'il en est de même pour le cas des colloïdes déposés sur le mica.

L'image 6.3.c ( $S_z = 1.5 \mu\text{m}$ ;  $Z_r = 25.3 \text{ nm}$ ) représente un agrandissement (facteur de 3.4) de la zone délimitée par le carré en traits interrompus courts situé dans l'image 6.3.b. Par contre, l'image 6.3.d montre le contenu de l'image 6.3.c avec un fort contraste. Dans ces deux images la texture du dépôt de colloïdes de Chl *a* microcristalline est très bien définie. On constate que les agrégats de colloïdes sont constitués de successions d'entités comparables en forme mais disparates en volume. Les bordures, qui démarquent les entités, sont distinctes dans l'image 6.3.d. De plus, la forme des entités ressemble beaucoup à celle de bulbes. Cette dernière observation nous permet d'exprimer la dimension des entités en diamètre. Le diamètre moyen des entités obtenues dans l'image 6.3.c varie entre 45 et 100 nm. Ce résultat montre que les entités possèdent une large distribution de diamètre.

L'image 6.3.e est un agrandissement (facteur de 2.6) de la zone incluse dans le carré de l'image 6.3.c. Elle montre l'arrangement isotropique des entités dans la succession. On constate aussi que les successions sont connectées entre elles à certains endroits. Il est très possible que l'arrangement des entités diffère d'une succession à l'autre.

Les entités et les successions obtenues dans les images STM sont aussi considérées comme des agrégats de Chl *a* microcristalline. Toutefois, pour établir une base qui permet de distinguer les différents agrégats obtenus (section 6.1, 6.2, ...), nous emploierons la stratégie suivante :

1. Le terme agrégat garde toujours la même définition, celle mentionnée dans la section 6.1, paragraphe 4.
2. Les entités ou aspérités de dimensions supérieures à celle d'une molécule de Chl *a* sont considérées comme des agrégats.
3. Les agrégats varient suivant leurs types.
4. Les types d'agrégats considérés dans cette étude sont: **C** (colloïde), **S** (succession), **E** (entité).

La figure 6.4 présente le profil d'un agrégat de type **S** formé dans le dépôt de colloïdes déposés sur l'Au(111). L'allure de ce profil révèle des sections pour le plan de coupe [AB]. La hauteur maximale calculée à partir de la courbe du profil est égale à 8.00 nm. Par contre, la hauteur minimale, celle mesurée entre les points M et N, est égale à 4.80 nm. D'autre part, la largeur minimale d'un agrégat de type **S** est égale à 200 nm. La valeur maximale de la largeur peut atteindre au plus 250 nm. Nous tenons à souligner que la valeur de la hauteur maximale est comparable au double de l'épaisseur d'une bicouche de Chl *a*. Ces résultats montrent que le diamètre d'un agrégat de type **E** est très supérieur à son épaisseur. Nous pouvons donc en conclure que la forme de cet agrégat s'apparente à celle d'un disque.

Dans l'image 6.3.b, les agrégats de type **S** sont alignés suivant la verticale de l'image. De même, nous constatons une différence entre la teinte des pixels du centre de cette image et celle des pixels du bas ; elle révèle que l'épaisseur du dépôt n'est pas uniforme. Le dépôt de colloïdes est donc plus épais au bas de l'image qu'en haut. Cette observation nous laisse

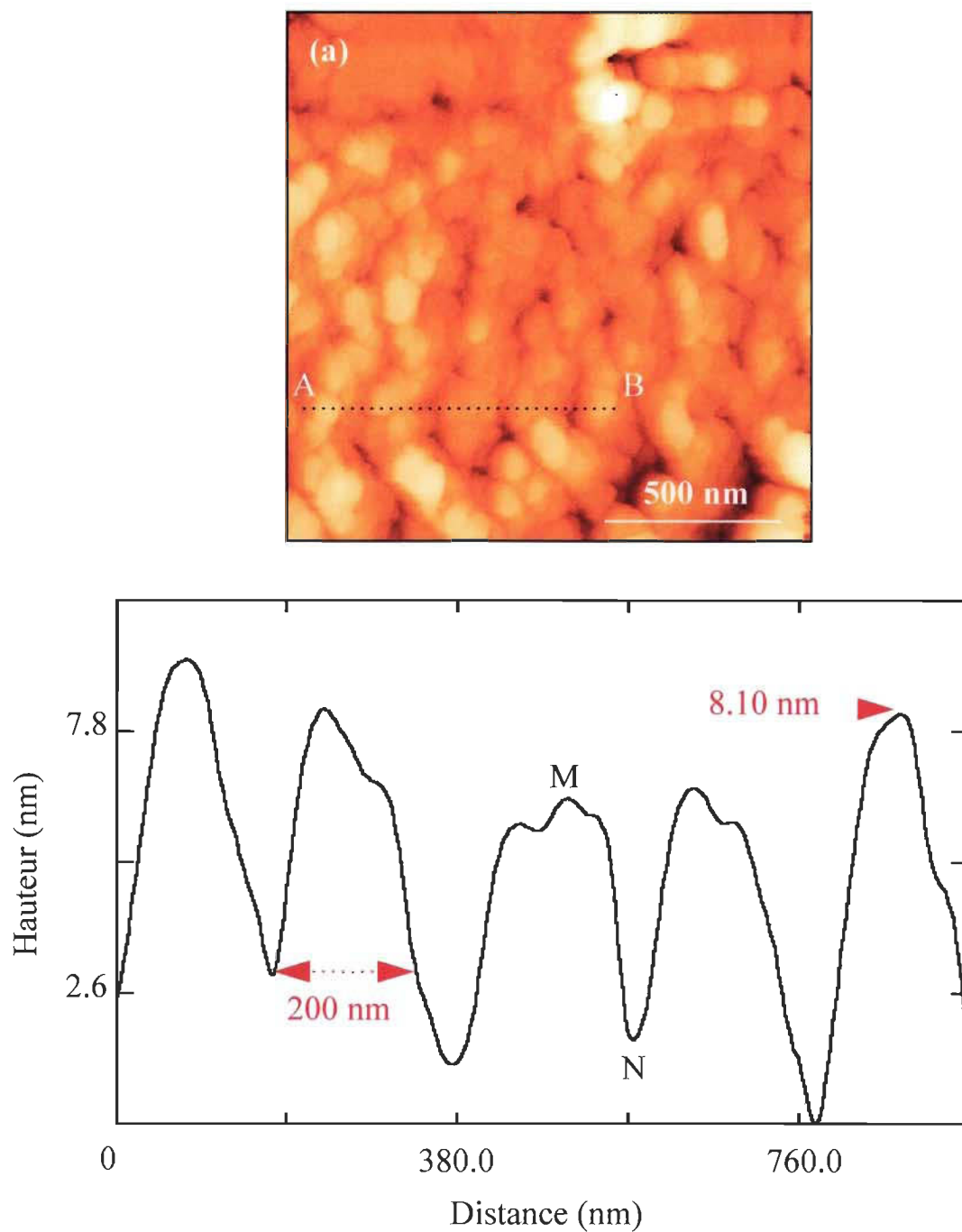


Figure 6.4: Courbe du profil d'un agrégat de type S de Chlorophylle *a* microcristalline déposé sur l'Au(111). La ligne interrompue tracée dans l'image [a] indique le tracé de ce profil.

à penser que les agrégats de type S sont plus longs que 5  $\mu\text{m}$ . Les zones sombres que l'on aperçoit dans les images STM correspondent aux espaces entre les agrégats. Les dits espaces sont soit ceux laissés libres lors de l'entrelacement des agrégats, soit ceux formés au cours du plissement.

Les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline, déposés sur l'Au(111), adoptent une forme différente de celle obtenue sur le mica. Ce résultat a été rapporté dans un manuscrit en cours de publication (Boussaad et *al.*, 1996). La différence entre les textures de surface d'une part de l'Au(111) et d'autre part du mica, nous laisse à penser que le changement de forme de colloïde est lié au substrat. Il est très possible que le champ électrique, présent à la surface de l'Au(111), affecte l'adsorption des colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. Ce champ électrique est orienté suivant la normale à la surface et son sens est dirigé vers l'interface air/Au(111). Nous considérons l'interaction des colloïdes avec le champ électrique comme l'unique facteur d'enclenchement de processus d'étalement des colloïdes. Les forces répulsives qui s'exercent sur les colloïdes de charge positive engendrent la formation d'agrégats de type S. La différence entre la plage Z de l'image 6.1.a ( $Z_r = 300 \text{ nm}$ ) et celle de l'image 6.3.b ( $Z_r = 30 \text{ nm}$ ) appuie l'hypothèse selon laquelle il y a étalement des colloïdes. Cependant, la forme de croissant, observée sur le mica, correspond à celle légèrement modifiée par le substrat puisque les forces d'interaction sont attractives et de faible intensité.



### 6.1.3 Structure des colloïdes électrodéposés sur l'Au(111)

#### 6.1.3.a Films électrodéposés en milieu ambiant

L'électrodéposition de Chl  $\alpha$  microcristalline est effectuée selon la méthode décrite dans l'étude de l'effet de la température sur le courant d'obscurité et le photocourant de cellules Al\Chl  $\alpha$ \Ag (Boussaad et *al.*, 1993; Boussaad, 1991). L'application de champ électrique dans la cellule d'électrodéposition oriente et déplace les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline vers la surface de l'Au(111). Dans cette expérience, le substrat d'Au(111) joue le rôle de la cathode, alors que l'électrode de platine forme l'anode.

Dans la figure 6.5, les images AFM 6.5.a ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 260 \text{ nm}$ ) et 6.5.b ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 260 \text{ nm}$ ) montrent l'état de surface de l'Au(111) après électrodéposition de colloïdes. Nous tenons à rappeler que l'image 6.5.b montre le contenu de 6.5.a avec un fort contraste. Les colloïdes sont électrodéposés avec un champ électrique d'intensité égale à  $25 \times 10^4 \text{ V/m}$ . Il est clair que la texture de cette surface ne ressemble pas du tout à celle de l'Au(111) ; cette dernière est présentée dans la figure 6.3.a. La partie du substrat exposée à la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline est donc entièrement couverte par les colloïdes. Nous estimons que l'épaisseur du film électrodéposé est inférieure à 300 nm. Cette valeur est déduite du fait que la densité optique du film électrodéposé (740-745 nm) est inférieure à 3 (Boussaad et *al.*, 1993).

Les images citées ci-haut indiquent de manière qualitative la transformation des colloïdes. En effet, ils n'adoptent ni la forme d'amas d'agrégats de type **S** obtenue sur le mica (voir l'image 6.1.a), ni celle de succession d'agrégats de type **E** obtenue sur l'Au(111)

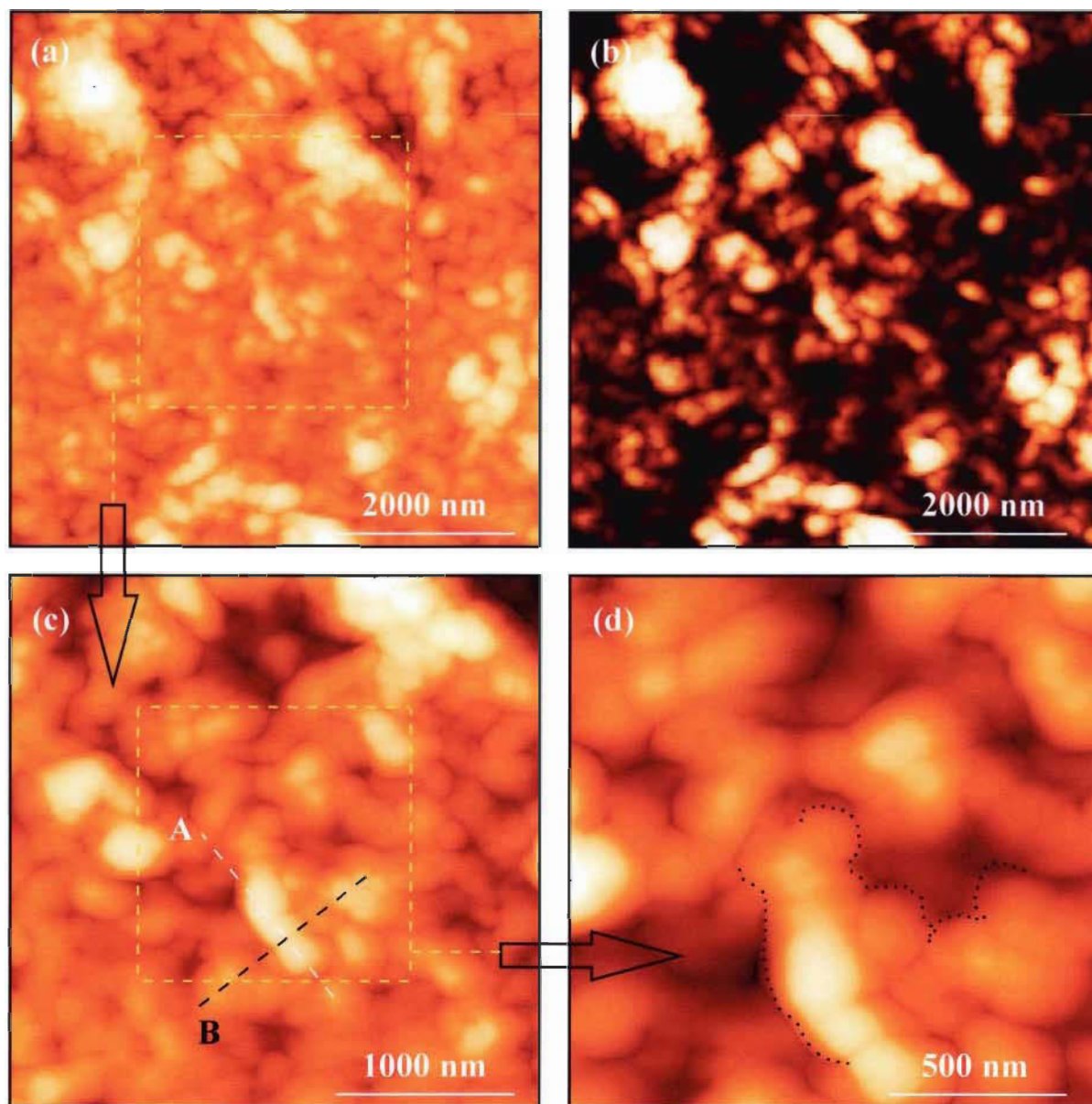


Figure 6.5: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle *a* microcristalline électrodéposés sur l'Au(111). L'intensité du champ électrique appliqué est égale à  $25 \times 10^4$  V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 8.6 Hz. Les deux traits discontinus noirs dans l'image (d) délimitent une partie d'un agrégat de type S. Les deux segments dans l'image (c) représentent les lignes selon lesquelles les profils de la figure 6.6 ont été tracés.



(voir l'image 6.3.e). Nous constatons que la surface du film électrodéposé est constitué d'agrégats disposés de manière isotrope et à densité de distribution variable. Un exemple de distribution à forte densité est situé en haut et à gauche de l'image 6.5.a. La forme des agrégats est très bien décrite dans l'image 6.5.b, elle correspond à celle d'un objet annelé.

L'image 6.5.c ( $S_z = 3 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 260 \text{ nm}$ ) est un agrandissement de la zone délimitée par le carré en traits discontinus dans l'image 6.5.a. De même, l'image 6.5.d ( $S_z = 1.5 \mu\text{m}$ ;  $Z_r = 200 \text{ nm}$ ) représente l'agrandissement de la zone délimitée par le carré dans l'image 6.5.c. Ces deux images décrivent la topographie des agrégats avec une très bonne définition. De plus, elles montrent que la compacité des agrégats dans le film électrodéposé est très grande. Nous constatons que la topographie des agrégats ainsi que leurs dispositions ressemblent beaucoup à celles aperçues à la surface du colloïde déposé sur le mica (figure 6.1). Cette observation nous amène à dire que les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline ont subi une transformation mineure.

Nous avons constaté que l'état de surface du film électrodéposé ne dépend pas de l'intensité du champ électrique. Les résultats, représentant la surface de films électrodéposés à différentes intensités de champ électrique ( $5 \times 10^3$ - $25 \times 10^4 \text{ V/m}$ ), indiquent que la topographie et la disposition des agrégats à la surface ont été préservées. En conséquence, les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline subissent, lors de leur électrodéposition, quelques transformations de forme qui n'affectent nullement la structure de leurs agrégats. Cette déduction explique bien la similarité entre le spectre d'absorption du film électrodéposé et celui de la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline (Boussaad et *al.*, 1993). Nous invitons le

lecteur à consulter le spectre d'absorption de la solution de Chl *a* microcristalline présenté dans la figure 6.9.b (voir page 106). Nous considérons aussi que la structure et la disposition des agrégats dans le colloïde sont des facteurs déterminant de la bande d'absorption centrée à 740-745 nm ; celle-ci est caractéristique de la forme microcristalline de Chl *a*.

La figure 6.6 présente les profils d'un et de trois agrégats à la surface du film électrodéposé. L'allure de la courbe 6.6.a correspond au profil de trois agrégats placés l'un à côté de l'autre. Le tracé de ce profil est indiqué par la droite **A** dans l'image 6.5.c. La courbe indique la présence de deux grandes crevasses entre les agrégats. De plus, les trois agrégats séparés par les deux crevasses diffèrent les uns des autres par leurs largeurs et leurs hauteurs. En effet, la largeur du deuxième agrégat ( $\sim 285.00$  nm) correspond au 2/3 de la largeur du premier agrégat ( $\sim 427.50$  nm). Quant à sa hauteur, elle peut atteindre le double de celle du premier agrégat. Nous considérons que ces deux constatations reflètent l'irrégularité de la surface des films électrodéposés. Enfin, la longueur et la hauteur des agrégats en entiers sont égales à  $\sim 1.40$   $\mu$ m et 82.50 nm, respectivement.

L'allure de la courbe 6.6.b représente, quant à elle, le profil d'un seul agrégat. Le tracé de ce profil est indiqué par la droite **B** dans l'image 6.5.c. Cette allure révèle la présence d'une suite de trois bosses au niveau de l'agrégat. Celles-ci correspondent aux différentes parties de l'agrégat. Nous pensons que les deux failles présentes entre les bosses sont les signes de la forme annelée de l'agrégat. La largeur et la hauteur de cet agrégat sont égales à  $\sim 1.00$   $\mu$ m et 90.00 nm, respectivement. Par contre, la différence de hauteur, entre les trois parties de l'agrégat, varie entre 8.00 et 18.50 nm. Cette dernière gamme de valeurs

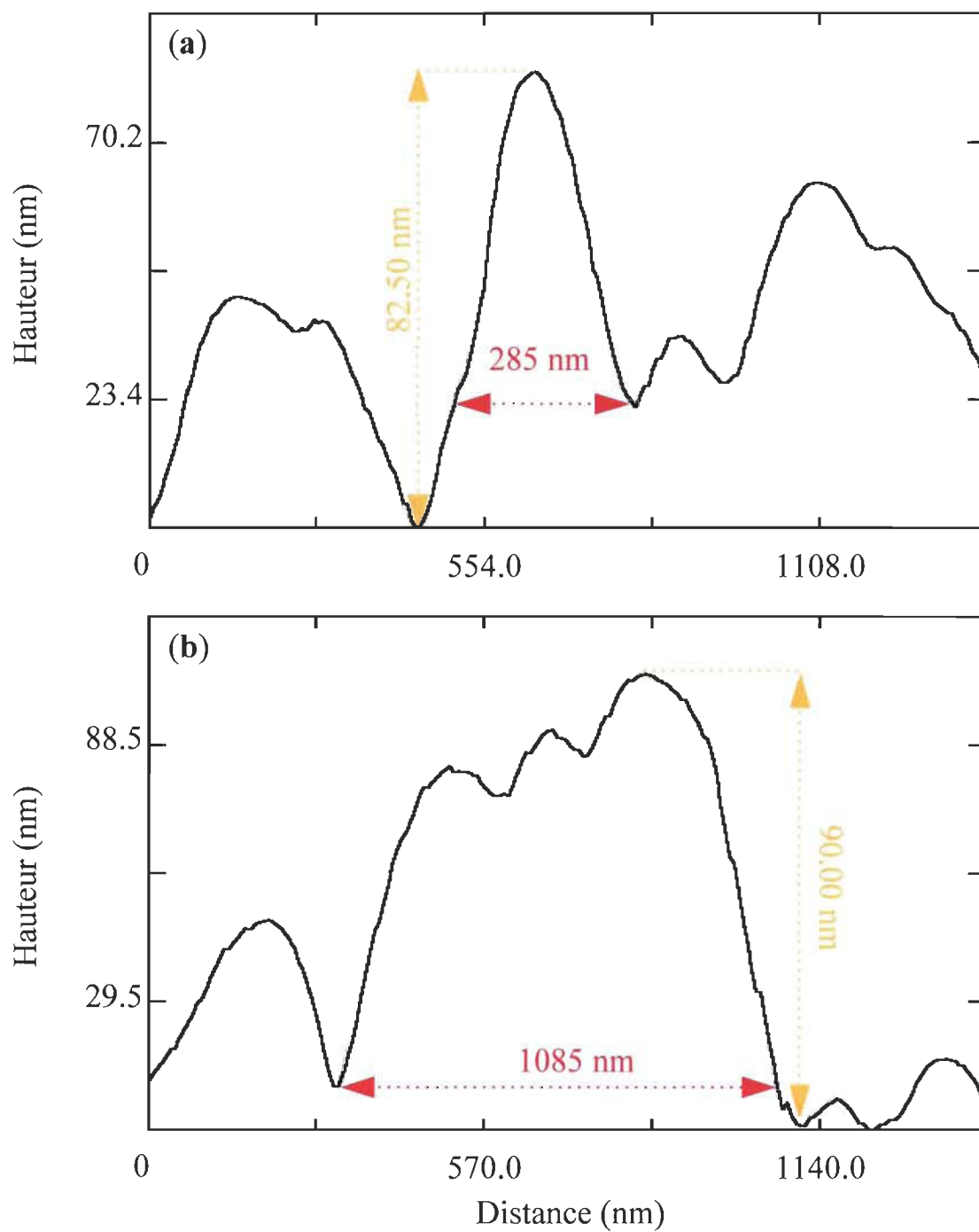


Figure 6.6: Courbes de profil d'agrégats de type S de Chlorophylle *a* microcristalline électrodéposée sur l'Au(111), tracées selon les lignes interrompues (A) et (B) de l'image 6.5.c. Les courbes (a) et (b) correspondent aux lignes (A) et (B), respectivement.

est approximativement 3 fois plus petite que celle obtenue pour les trois agrégats ( voir courbe 6.6.a). Le fait que l'on ne puisse clairement distinguer les frontières entre les parties de l'agrégat, nous laisse à penser qu'il y a eu un tassement auto-induit au niveau des agrégats. Il est fort probable que les interactions entre les agrégats sont non-négligeables. Ceci nous permet d'expliquer le comportement prostré des colloïdes déposés sur le mica (voir l'image 6.1.a).

Dans l'image 6.5.a, l'étendue de la plage Z ( $Z_r = 260$  nm) ainsi que le regroupement entre elles des zones sombres et des zones claires nous permet d'inférer et ce de manière qualitative que le film électrodéposé est rugueux. Cette déduction corrobore les résultats obtenus lors des mesures de propriétés photoélectriques (Boussaad et *al.*, 1993). Ces dernières ont montré que le film électrodéposé de Chl  $\alpha$  est incapable de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique avec une grande efficacité.

Dans le cas de mesures en STM, l'examen de la surface de films électrodéposés révèle aussi l'existence de structure agrégée. Le balayage de surface a été effectué à l'aide du STM (modèle: Nanoscope II) fabriqué par la compagnie *Digital Instrument Inc.* (CA, USA). Nous avons utilisé la tête **D** du STM afin d'examiner des régions de films de dimensions micrométriques ( $S_z < 10$   $\mu$ m). La comparaison entre les résultats obtenus par STM et ceux obtenus par AFM est ainsi facilitée.

L'image STM ( $S_z = 1.2$   $\mu$ m,  $Z_r = 50$  nm) de la figure 6.7 montre l'état de la surface de l'Au(111) après l'électrodéposition des colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. Ces derniers ont été aussi électrodéposés avec une intensité de champ électrique égale à  $25 \times 10^4$  V/m. Nous

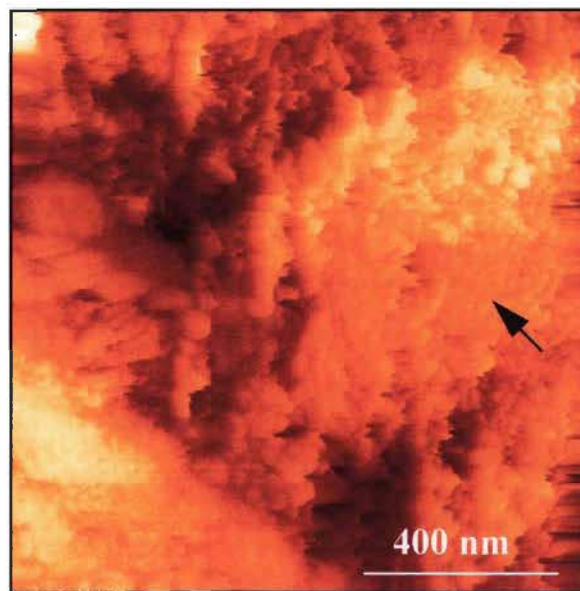


Figure 6.7: Image STM de colloïdes de Chlorophylle *a* microcristalline électrodéposés sur l'Au(111). L'épaisseur du film est inférieure à 150 nm. L'intensité du champ électrique appliqué est égale à  $25 \times 10^4$  V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à 0.10 nA, -100 mV et 2 Hz, respectivement.

avons étudié seulement les films dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 150 nm. Cette limite de l'épaisseur nous est imposée par le fait que les films épais ( $> 150$  nm) souffrent d'une très faible conductivité. Nous avons constaté cette dernière propriété au moment de l'examen de films électrodéposés épais ; les films dont l'épaisseur est du même ordre que ceux examinés par l'AFM. En plus de la structure agrégée, cette image révèle la présence de défauts physiques dans le film électrodéposé. De même, elle montre que la compacité des agrégats dans le film est très grande. Nous considérons que ces deux résultats concordent avec ceux obtenus par l'AFM.

La partie de l'image 6.7 indiquée par la flèche en trait noir montre spécifiquement l'emballage des agrégats de type **E**. Dans ce cas le diamètre des agrégats varie entre 35 et 50 nm. Cette gamme de valeur implique que les agrégats de type **E** sont plus petits que ceux visualisés dans le dépôt de colloïdes formés sur l'Au(111) ; ce dernier résultat a été aussi obtenu par STM et il est montré dans la figure 6.3. D'autre part, la dimension des défauts physiques que l'on voit dans l'image 6.7 peut atteindre 100 nm. Nous attribuons la différence qui existe entre les images obtenues par STM et celles obtenues par AFM aux facteurs suivants :

1. L'effet de la distribution de la densité de charges dans le film électrodéposé
2. L'effet de la géométrie de la pointe ; sa forme ainsi que ses dimensions

(Markiewicz et Goh, 1995; Markiewicz et Goh, 1994; Keller et Franke, 1993).

En effet, une distribution de charge non-uniforme peut affecter l'apparence de l'image STM, mais ne donne suite à aucune distorsion majeure de la structure squelette des

agrégats. La différence de dimension notée entre les agrégats visualisés par STM et AFM est difficile à expliquer. Finalement, l'épaisseur de films électrodéposés affecte grandement la mesure du courant tunnel. Son intensité devient inférieure à 100 pA lorsque l'épaisseur est supérieure à 150 nm. La diminution du courant tunnel se traduit souvent par le contact entre la pointe STM et la surface du film.

#### **6.1.3.b Films électrodéposés modifiés par l'effet de vapeur d'éthanol**

La Chl  $\alpha$  est une molécule qui est essentiellement insoluble dans l'eau. Par contre, en présence de solvants organiques, elle est capable de former soit des agrégats (p. ex. dans l'hexane), soit des monomères (p. ex. dans l'alcool). L'éthanol est un des solvants organiques qui dissout facilement la Chl  $\alpha$ . Le spectre d'absorption de la Chl  $\alpha$  dissoute dans l'éthanol est caractérisé entre autres par une bande d'absorption située dans la zone rouge du spectre de lumière ; le maximum de cette bande d'absorption est localisé à 665 nm (Es-souni et *al.*, 1995). Ce résultat indique que les molécules de Chl  $\alpha$  en solution sont en forme monomérique. En conséquence, l'éthanol est capable de dissocier les agrégats de Chl  $\alpha$  formés dans d'autres milieux organiques, p. ex. les solvants non-polaires. Ce comportement a été mis en pratique lors de la dissolution des agrégats de Chl  $\alpha$  microcristalline présents dans les systèmes Al/Chl  $\alpha$ /Ag. Les films électrodéposés de Chl  $\alpha$  sont soumis aux vapeurs d'éthanol dans le but de comprendre le mécanisme d'attaque des colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. Les films électrodéposés ont été exposés aux vapeurs d'éthanol pendant des temps bien définis.

Après examen par AFM de la surface du film électrodéposé à l'air ambiant, nous l'avons placé dans un dessiccateur sous atmosphère saturée en vapeur d'éthanol. La figure 6.8 montre le type de modification subie par le film électrodéposé de Chl  $\alpha$ . L'image AFM 6.8.a ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 280 \text{ nm}$ ) montre la structure d'un film de Chl  $\alpha$  exposé aux vapeurs d'éthanol pendant  $\sim 10$  minutes. Cette image montre, lorsqu'elle est comparée à l'image 6.5.a, que les agrégats de Chl  $\alpha$  ont subi une première dissociation ; détachement des agrégats de leurs positions d'ancrage. Ce déracinement donne aux agrégats de Chl  $\alpha$  une certaine mobilité à la surface du film. Ce phénomène se traduit par une accumulation des agrégats aux grandes vitesses de balayage (fréquence de ligne  $> 10 \text{ Hz}$ ). Cette accumulation d'agrégats est causée par la présence de la pointe AFM et elle reflète son mouvement durant le balayage. En effet, l'accumulation d'agrégats se situe le long des limites de l'aire de balayage parallèles à l'axe Y de l'image.

D'autre part, lorsque le film est exposé aux vapeurs d'éthanol pendant une période de temps de 30 minutes, on observe une destruction totale de la structure du film électrodéposé de Chl  $\alpha$ . En effet, une exposition prolongée engendre une dissociation de tous les agrégats de Chl  $\alpha$ . L'image 6.8.b ( $S_z = 6 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 220 \text{ nm}$ ) montre l'état de la surface du film électrodéposé exposé aux vapeurs d'éthanol pendant  $\sim 30$  minutes. La surface du film modifié apparaît lisse par rapport à celle du film intact (image 6.5.a). De plus, les deux taches blanches dans l'image 6.8.b ont la forme de dôme (demi sphère) de diamètre moyen de 300 nm et de hauteur moyenne égale à 90 nm. Ces formes se reproduisent partout sur la surface du film modifié de Chl  $\alpha$  et leur distribution est uniforme.



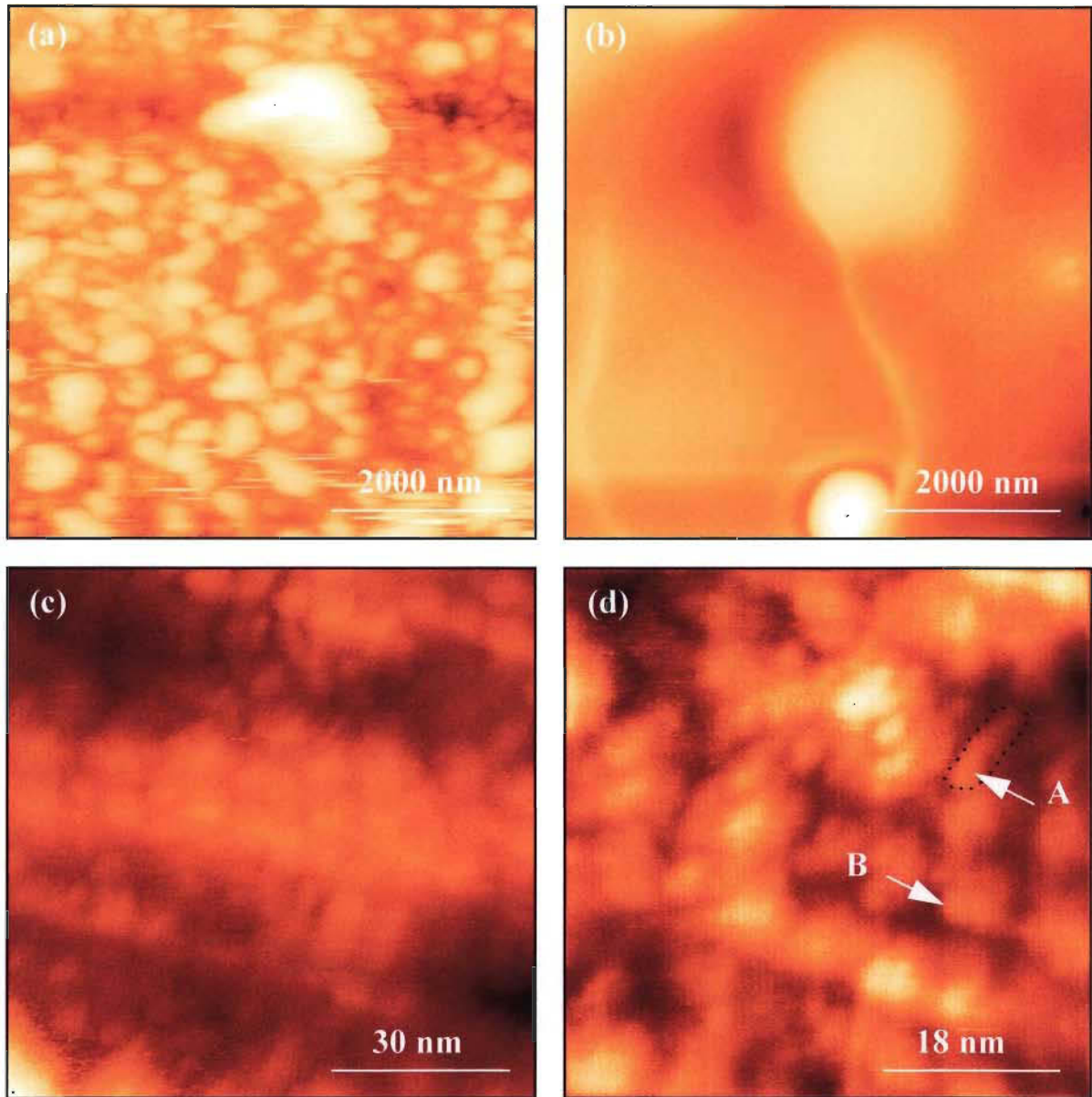


Figure 6.8: Images AFM de colloïdes de Chlorophylle *a* exposés aux vapeurs d'éthanol pendant 10 (a) et 30 minutes (b, c, d). Les colloïdes sont électrodéposés sur l'Au(111) avec un champ électrique d'intensité égale à  $25 \times 10^4$  V/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz. Le trait discontinu noir dans l'image (d) délimite le bâtonnet.

Une vue agrandie de la surface du film modifié (due à une exposition prolongée) montre que la structure possède un caractère polycristallin. Les images AFM, 6.8.c ( $S_z = 90$  nm,  $Z_r = 6$  nm) et 6.8.d ( $S_z = 54$  nm,  $Z_r = 2$  nm), montrent avec une meilleure résolution des entités présentant ce caractère. L'image 6.8.c appuie la thèse de la dissociation des agrégats de Chl  $\alpha$ . Nous constatons que ces entités dont la formation est induite par la dissociation des agrégats, sont semblables en forme à celles observées dans les colloïdes déposés sur l'Au(111) (figure 6.3). Leurs dimensions sont toutefois nettement plus petites. Dans certains cas (image 6.8.d, flèche B), les entités ont un diamètre moyen de 5.00 nm. L'image 6.8.d montre également que les entités sont constituées par des groupes de bâtonnets de forme cylindrique (image 6.8.d, flèche A). La mesure des dimensions du bâtonnet révèle un diamètre moyen et une hauteur moyenne égales à 2.50 nm et 6.00 nm, respectivement. La distance de séparation entre deux entités voisines est égale à 8.00 nm. Par contre, celle entre deux bâtonnets adjacents est égale à 2.50 nm. Il est intéressant de mentionner que cette dernière valeur correspond à l'une des périodicités estimées par la méthode des rayons X appliquée à des cristaux solides de Chl  $\alpha$  microcristalline (Jacobs et *al.*, 1953). Nous considérons à la lumière des résultats mentionnés ci-dessus que les entités observés dans l'image 6.8.c sont des agrégats de type E modifiés (réduction de dimension) par les vapeurs d'éthanol. De plus, ils sont formés par une agglomération de bâtonnets. La structure et le nombre de molécules de Chl  $\alpha$  qui forment chaque bâtonnet seront examinés en détail dans la section discussion de la thèse.

#### 6.1.4 Structure des colloïdes déposés par la technique Langmuir-Blodgett

Dans la préparation de la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline, il est important de considérer certaines conditions qui sont nécessaires au bon déroulement de l'expérience. L'un des grands problèmes qui détériore la qualité de la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline est celui de la contamination par l'eau. Nous avons constaté que la présence de faibles quantités d'eau dans le mélange Chl  $\alpha$ /iso-octane engendre des changements dramatiques de propriétés optiques de la solution, entre autres une atténuation de la bande située à 740 nm. Il apparaît que ces changements s'accompagnent parfois de la formation d'un précipité au fond du ballon qui contient la solution de Chl  $\alpha$ . Ces constatations peuvent être considérées comme une preuve directe des changements de structure que subissent les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline.

Nous avons examiné les monocouches de Chl  $\alpha$  formées à l'interface air/eau dans le but d'évaluer l'effet de l'eau sur les colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline. La figure 6.9.a montre l'isotherme de pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire ( $A$ ) d'une monocouche de Chl  $\alpha$  microcristalline, celle formée lors de l'étalement d'une solution Chl  $\alpha$ /iso-octane. La monocouche est comprimée jusqu'à une pression de surface égale à 26 mN/m. Le point de montée de la courbe est situé à une aire moléculaire égale à  $60.5 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ . Cette valeur est nettement inférieure à celle déterminée pour une monocouche de Chl  $\alpha$  étalée à partir d'une solution benzénique (Es-Sounni, 1993; Lamarche, 1988). De plus, il apparaît que la pente de la courbe présentée dans la figure 6.9.a est plus grande que celle des courbes mesurées par les auteurs cités ci-dessus. Ces différences indiquent que la

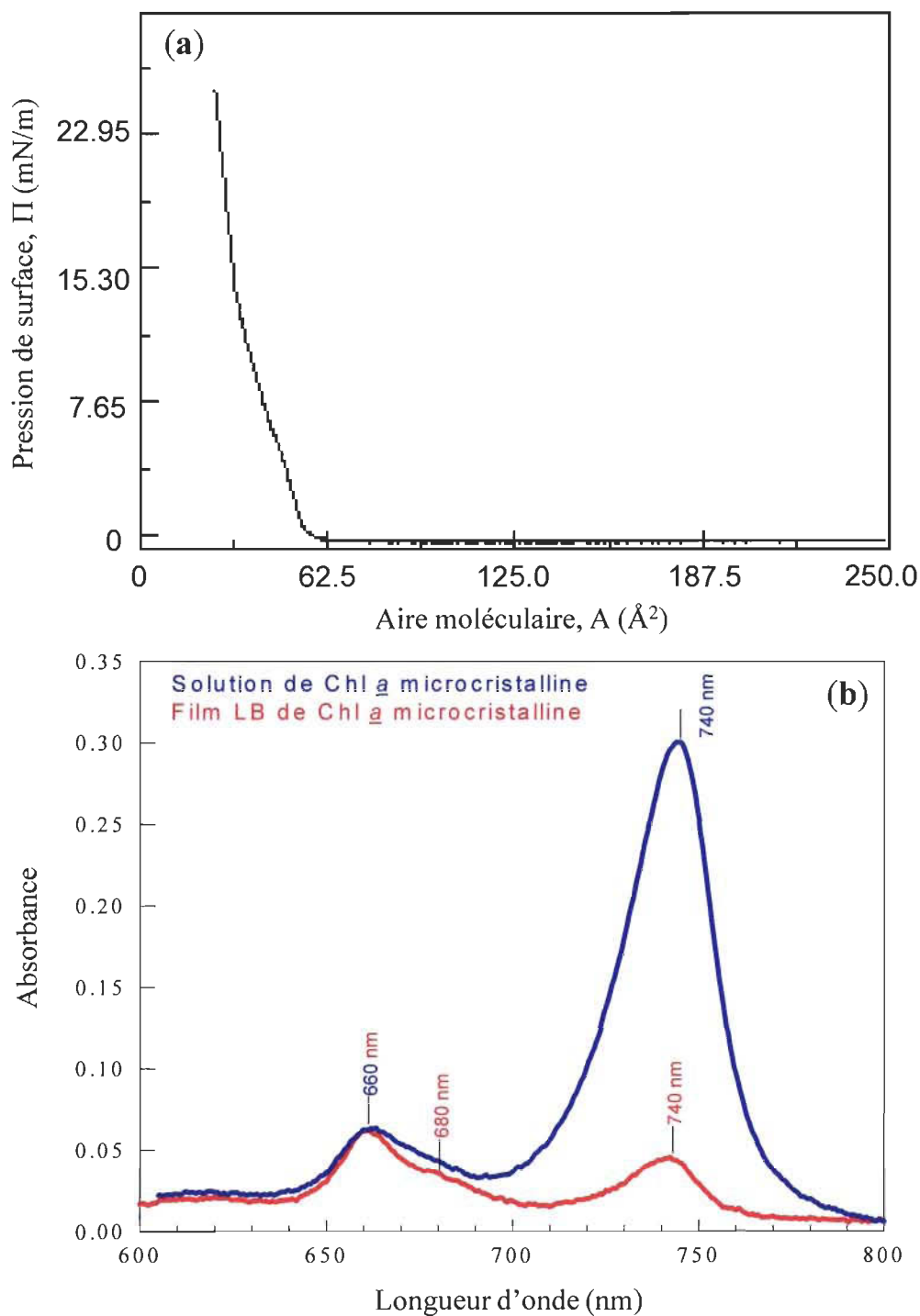


Figure 6.9: (a): Isotherme de pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire ( $A$ ) d'une monocouche de Chlorophylle  $a$  microcristalline (dans l'iso-octane); (b): Spectres d'absorption en solution [courbe bleue] et de films Langmuir-Blodgett [courbe rouge] de Chlorophylle  $a$  microcristalline. Les films Langmuir-Blodgett sont composés de 7 monocouches transférées à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m sur le quartz.

structure de la monocouche, préparée à partir de Chl a dissoute dans l'iso-octane, est complètement différente de celle dissoute dans le benzène.

Les monocouches de Chl a microcristalline sont transférées à une pression de surface égale à  $20 \pm 1$  mN/m sur l'Au(111) et le mica. Nous avons effectué le transfert d'une monocouche (01) et de sept monocouches (07) sur ces mêmes substrats. Nous avons également déposé sept monocouches de Chl a microcristalline sur le quartz dans le but d'établir le spectre d'absorption du film LB.

La figure 6.9.b montre les spectres d'absorption de la solution de Chl a microcristalline et de films LB transférés sur le quartz. L'interaction des colloïdes de Chl a microcristalline avec la sous-phase (tampon phosphate, pH = 8) a engendré une diminution de l'intensité de la bande d'absorption située à 740 nm. Cette diminution de l'intensité semble être probablement liée à la disparition de la forme microcristalline de Chl a à l'interface air/eau. On considère que la majorité des colloïdes se transforment en une forme caractéristique d'un état particulier de Chl a qui a d'important maximums d'absorption à 660 et 680 nm (épaulement). L'intensité de ces maxima d'absorption est du même ordre que celle du maximum situé à 740 nm. Cette dernière remarque ne s'applique pas dans le cas du spectre de la solution de Chl a (Chl a / iso-octane) pour lequel l'intensité du maximum situé à 740 nm est nettement supérieure à celles des maxima situés à 660 et 680 nm.

Les images AFM de la figure 6.10 montrent la surface de films LB de Chl a microcristalline transférés à  $20 \pm 1$  mN/m sur l'Au(111) [images a et b] et le mica [images c

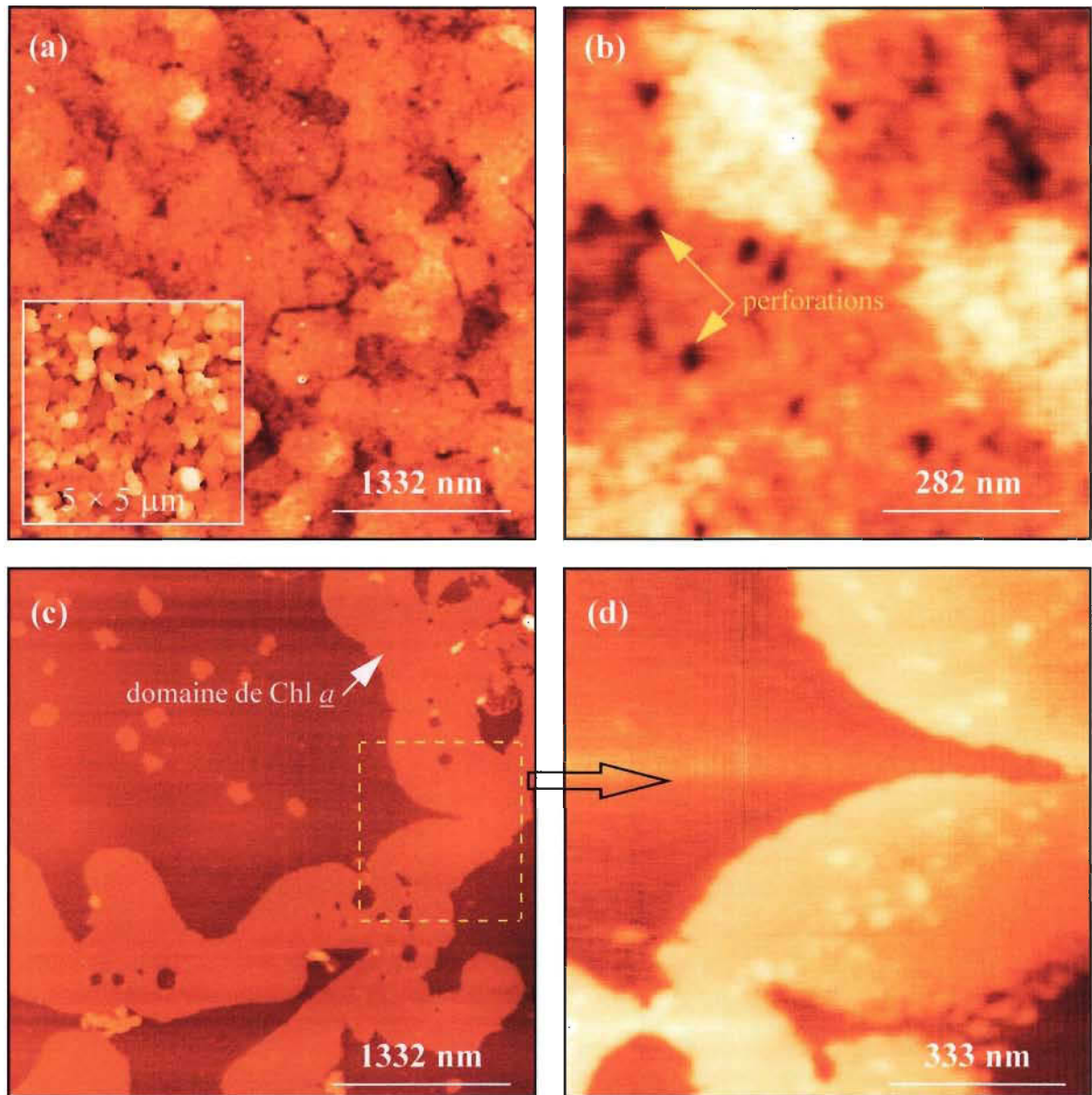


Figure 6.10: Images AFM de films Langmuir-Blodgett de Chlorophylle *a* microcristalline déposés sur l'Au(111) (images **a** et **b**) et le mica (images **c** et **d**) à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m. L'encadré de l'image (**a**) représente la surface de l'Au(111). Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz.

et d]. L'image 6.10.a ( $S_z = 4 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 20 \text{ nm}$ ) montre à l'échelle micrométrique l'état de la surface du film LB de Chl  $\alpha$  microcristalline déposé sur l'Au(111). A première vue apparaissent sur cette image des îles caractéristiques de la surface nue de l'Au(111) telle qu'elle est montrée dans l'encadré. Après un second examen, la surface de l'Au(111) se révèle être couverte d'une couche, qui n'est autre que le film LB de Chl  $\alpha$ . Cette dernière présente des perforations réparties uniformément, qui se distinguent par leurs teintes tranchant nettement avec celle orange de l'image, celle intermédiaire entre le rouge foncé et le jaune. Ces trois teintes sont d'ailleurs les seules présentes sur l'image et permettent une distinction aisée des variations abruptes du relief induites par la topographie de la surface de l'Au(111). De plus, la plage Z de cette image ( $Z_r = 20 \text{ nm}$ ) est du même ordre de grandeur que celle de l'image présentée dans l'encadré. Ces observations confirment l'uniformité en épaisseur de la couche.

L'image 6.10.b ( $S_z = 850 \text{ nm}$ ,  $Z_r = 12 \text{ nm}$ ) montre l'état du film LB décrit précédemment avec une meilleure résolution ; facteur de grossissement de 5. La première constatation qui jaillit de cette image est la distinction très nette des perforations définies ci-dessus. Leur teinte rouge foncé tend vers celle correspondant à l'origine de l'axe Z de l'image, nous invitant ainsi à penser que les perforations atteignent la surface de l'Au(111) sous-jacente. La seconde observation concerne la texture du film LB de Chl  $\alpha$  déposé sur l'Au(111). Nous discernons dans l'image 6.10.b une entité structurale de base de diamètre moyen compris entre 40 et 80 nm. La hauteur moyenne de l'entité peut atteindre 4.50 nm. Ces valeurs de dimension sont proches de celles estimées à partir des images STM (figure



6.3) de colloïdes de Chl  $\alpha$  microcristalline déposés sur l'Au(111). Ainsi, on considère que les entités définies ci-dessus sont semblables en forme et en dimensions à celles observées sur les images STM de la figure 6.3. En conséquence, elles sont assimilées à des agrégats de type E.

Cependant, le transfert d'une monocouche de Chl  $\alpha$  microcristalline sur le mica donne au film une structure différente de celle observée sur l'Au(111). L'image 6.10.c ( $S_z = 4 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 24 \text{ nm}$ ) montre la texture du film LB déposé à une pression de surface égale à  $20 \pm 1 \text{ mN/m}$  sur le mica. Dans cette image, il est facile de noter le domaine de Chl  $\alpha$  qui se détache de la surface du mica par sa teinte orange. Rappelons que la teinte rouge foncé correspond à la surface du mica. Le domaine de Chl  $\alpha$  couvre pratiquement les parties de droite et de bas de la surface du mica montrée dans l'image 6.10.c.

L'épaisseur et la longueur d'une des sections de ce domaine sont estimées à partir de l'image 6.10.d ( $S_z = 1 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 10 \text{ nm}$ ). La longueur de la section du domaine correspond à la distance entre deux points choisis sur les deux bords du domaine. Il apparaît que la longueur de la section ainsi que l'épaisseur du domaine sont égales à 600 nm et 10 nm, respectivement. Nous constatons que l'épaisseur du domaine correspond pratiquement au double de celle d'une bicouche de Chl  $\alpha$  ; superposition de deux monocouches préparées à partir de la Chl  $\alpha$  dissoute dans le benzène (Es-Sounni, 1993; Lamarche, 1988). D'autre part, cette image montre que le domaine est constitué d'un assemblage compact d'entités en forme de bulbe. Il est fort probable, de part la forte ressemblance en forme et en dimensions entre ces entités et les agrégats de type E déterminés dans le film LB déposé sur l'Au(111),



que ces deux types d'éléments ne sont qu'un. Cette hypothèse nous permettrait de déduire deux types de distributions pour les agrégats de type **E** selon le type de substrat.

## 6.2 Étude des films Langmuir-Blodgett de chlorophylle *a*

### 6.2.1 Visualisation des films Langmuir-Blodgett déposés sur le graphite par microscopie à effet tunnel

La figure 6.11 présente l'isotherme de la pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire ( $A$ ) d'une monocouche de Chl *a* à l'interface air/eau. Le film monomoléculaire est comprimé jusqu'à une pression maximale de  $30.0 \pm 1$  mN/m, lieu où est observé un plateau. L'aire moléculaire mesurée à 20 mN/m est égale à  $89 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ . Par contre, celle mesurée par extrapolation de la partie droite croissante de l'isotherme est égale à  $135 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux déterminés par Es-Sounni (1993) et Lamarche (1988).

En considérant la surface de l'anneau porphyrique de la molécule de Chl *a* ( $1.987 \text{ nm}^2$ , voir Chapados et Leblanc, 1983), il apparaît que ce dernier, à 20 mN/m (dans l'état de compression), est incliné par rapport au plan de l'interface. Deux types de modèles de l'orientation des anneaux porphyriques sont proposés. Le premier suppose que la totalité de l'anneau est plongée dans la sous phase alors que le second considère que seulement une partie est immergée (Brasseur et *al.*, 1984). Dans les deux cas, le plan des anneaux porphyriques est incliné de  $45^\circ$  par rapport au plan de l'interface. Nous considérons que le

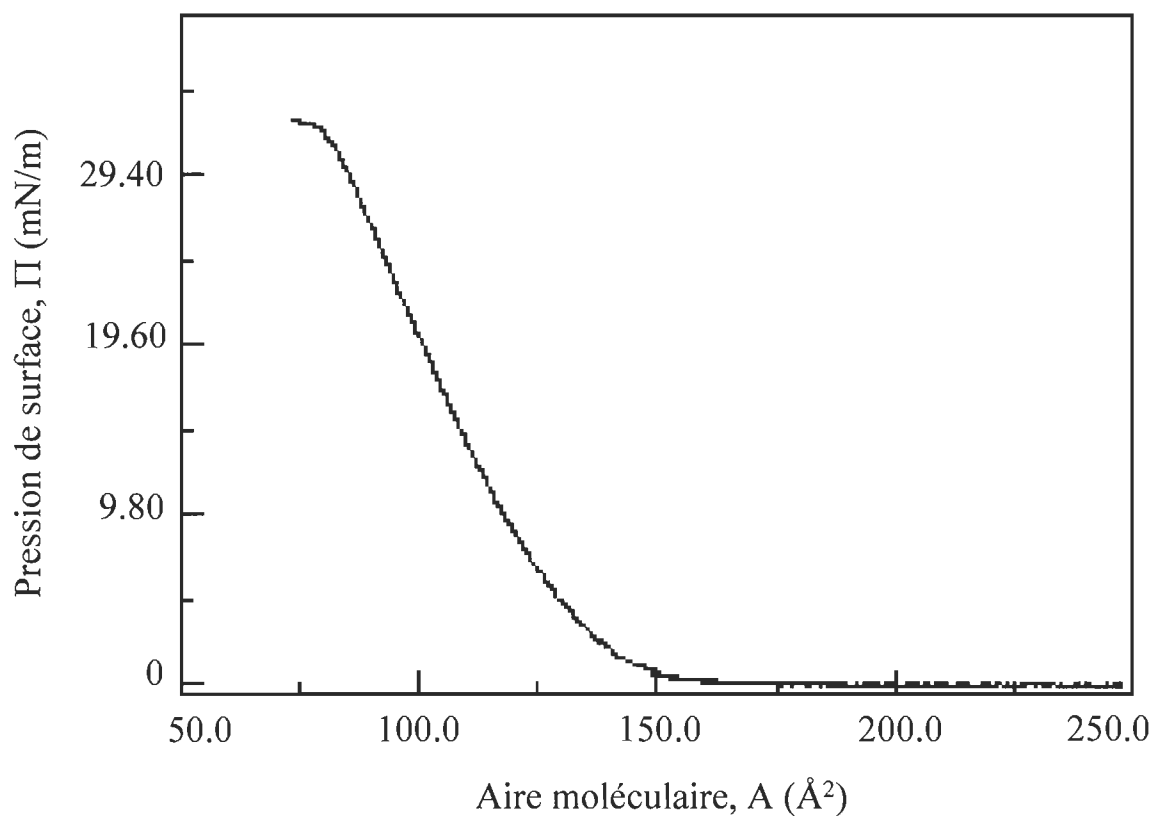


Figure 6.11: Isotherme de pression de surface ( $\Pi$ ) en fonction de l'aire moléculaire ( $A$ ) de la monocouche de Chl a à l'interface air/eau. La monocouche préparée à partir de Chl a dissoute dans le benzène est comprimée à une vitesse de  $1.5 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . La concentration de la solution de Chl a est de  $0.2 \text{ g/l}$ .

deuxième modèle est plus adéquat car il permet à une partie de l'anneau porphyrrique d'interagir avec le milieu apolaire (Lamarche, 1988).

La figure 6.12 montre un ensemble d'images STM qui présentent la structure d'un film LB de Chl a transféré à  $20 \pm 1$  mN/m sur le HOPG. L'image 6.12.a ( $S_z = 214.5$  nm;  $Z_r = 3$  nm) montre le bord du film LB de Chl a. Ce dernier représente la limite de croissance de la monocouche de Chl a sur le substrat et apparaît comme un pas d'escalier dont la hauteur est égale à 1.20 nm. La partie supérieure de cette image représente la surface du film LB de Chl a. Elle montre un film LB compact et très bien organisé. Par contre, la partie inférieure représente la surface plane du HOPG. Notons que la représentation du HOPG, sur une grande échelle ( $> 30$  nm), ne montre pas la structure hexagonale de sa surface. Cependant, un examen de la surface vierge du HOPG avec un facteur d'agrandissement de 54 permet de révéler la structure hexagonale du HOPG (voir l'image 6.12.b;  $S_z = 4$  nm;  $Z_r = 1$  nm).

La facilité avec laquelle nous avons visualisé la surface du HOPG souligne la qualité du transfert de la monocouche de Chl a sur le substrat. En effet, un bon transfert de monocouche s'accompagne toujours par un film d'eau mince la couvrant. Dans le cas contraire, le substrat est couvert par un film d'eau épais qui rend la visualisation de sa surface pratiquement impossible. Cette visualisation est effectuée au niveau de zones de HOPG non-couvertes par la monocouche de Chl a.

L'image 6.12.c ( $S_z = 70$  nm;  $Z_r = 3$  nm) montre la structure du film LB de Chl a avec une meilleure résolution. Elle révèle parfaitement le relief du bord du film LB. En considérant la dimension des images 6.12.a et 6.12.c, il semble que le motif du film LB

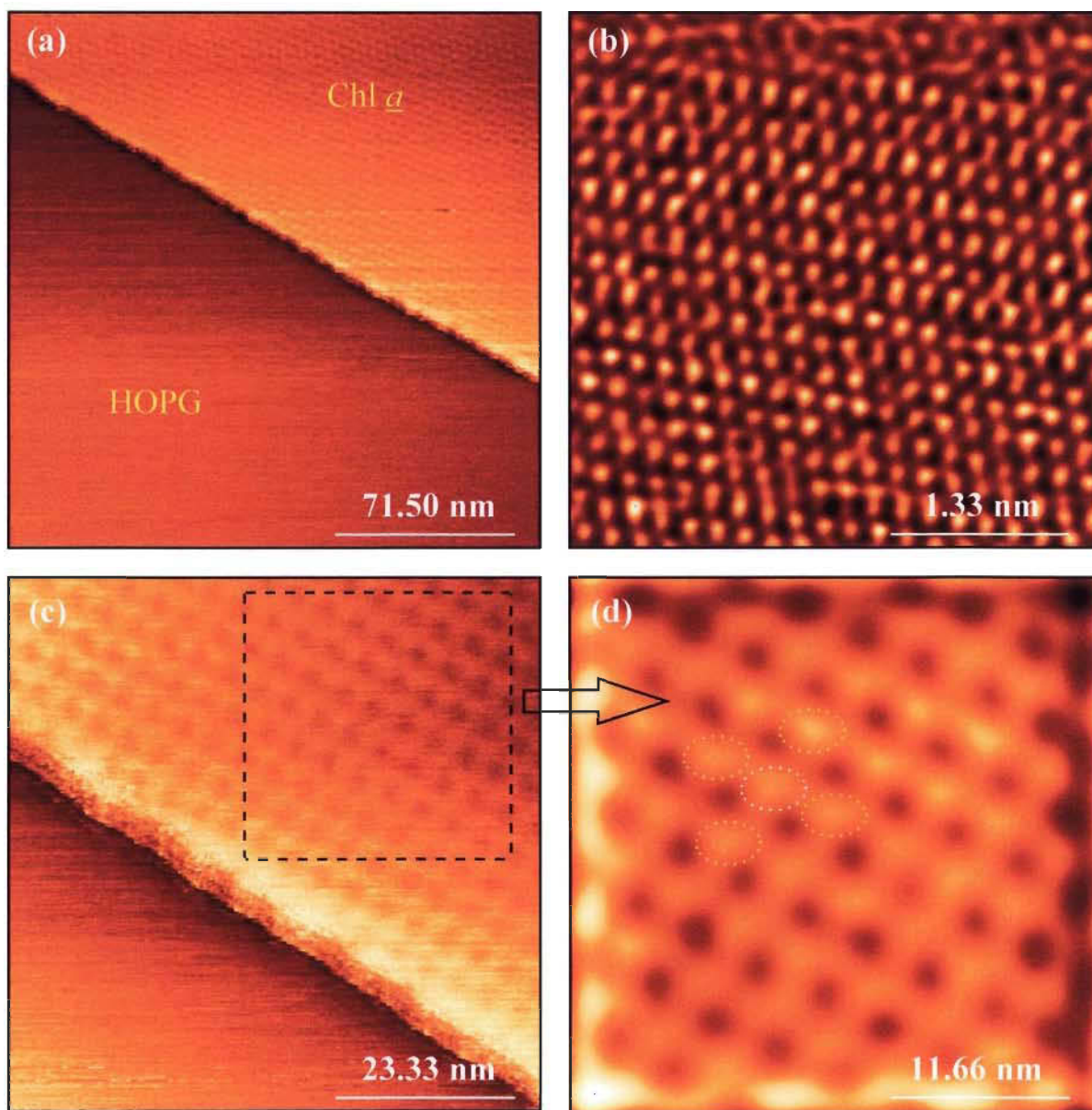


Figure 6.12: Images STM d'un film Langmuir-Blodgett (1 monocouche) de Chlorophylle *a* transféré sur le graphite à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode courant constant. Le courant tunnel, la tension électrique et la vitesse de balayage sont ajustés à 0.10 nA, -300 mV et 2 Hz, respectivement.

correspond à de petits groupes de molécules de Chl  $\alpha$ . Toutefois, il faut déterminer le nombre exact de molécules de Chl  $\alpha$  dans chaque motif. Ces images STM peuvent être considérées comme une bonne indication de la présence d'une distribution uniforme de la densité de charges à la surface du film LB.

L'image 6.12.d ( $S_z = 35$  nm;  $Z_r = 3$  nm) résulte d'un traitement d'image par transformée de Fourier de la partie encadrée dans l'image 6.12.c. Cette image nous permet de définir la maille élémentaire du film LB comme étant rectangulaire. La maille élémentaire de ce réseau est orientée à un angle de  $25 \pm 1^\circ$  par rapport à l'axe X de l'image. Les dimensions du motif changent suivant la direction de mesure et leur détermination nécessite l'examen de différents profils. Pour mener à bien cette analyse, on propose d'effectuer un examen détaillé de profil dans la section suivante. Ceci nous permettra d'établir une comparaison entre les résultats obtenus par STM et ceux par AFM.

### **6.2.2 Visualisation des films Langmuir-Blodgett déposés sur le graphite par microscopie à force atomique**

Dans le paragraphe précédent, le STM nous a permis d'observer la structure de la surface de film LB de Chl  $\alpha$  transféré à  $20 \pm 1$  mN/m sur le HOPG. Toutefois, rappelons que les images STM dépendent de la densité de charge au niveau de Fermi. Dans le cas où la distribution de charges à la surface est uniforme, l'image s'identifie à la topographie de la surface. Il convient donc d'examiner le même film LB à l'aide de l'AFM, l'image AFM ne dépendant que du champ de force. La comparaison entre les images STM et AFM, lorsqu'elle est possible, nous permet d'évaluer l'influence de la composante électronique

dans les images STM. De plus, elle permet une très bonne détermination des dimensions du motif et de la maille observés dans le film LB.

Les résultats obtenus par AFM confirment les observations révélées par STM. Ceci appuie non seulement l'hypothèse selon laquelle la distribution de la densité de charges à la surface du film LB est uniforme, mais aussi que l'on peut observer un motif et une maille.

Dans la figure 6.13, les images AFM 6.13.a ( $S_z = 107$  nm,  $Z_r = 1.8$  nm) et 6.13.b ( $S_z = 70$  nm,  $Z_r = 1.8$  nm) montrent la structure de la surface du film LB de Chl *a*. L'image 6.13.b est un agrandissement (facteur de 1.5) de la zone délimitée par le contour en traits discontinus dans l'image 6.13.a. On constate que ce film LB possède une très bonne organisation et une forte compacité. Dans ces deux images, les bordures entre les rangées de motifs sont faciles à identifier, alors que celles entre les motifs dans la même rangée sont parfois difficiles à discerner. Un traitement d'image par FFT améliore la qualité de l'image AFM et lui donne beaucoup de définition.

L'image 6.13.c ( $S_z = 70$  nm,  $Z_r = 1.8$  nm) résulte de l'application d'un filtre à bande passante à l'image 6.13.b. La fréquence de coupure et la largeur de la bande passante sont ajustées de manière à considérer seulement les informations liées à la périodicité du film LB. Dans l'image 6.13.c, il est facile de reconnaître les bordures entre les motifs dans la même rangée. De plus, l'écart entre les différentes rangées de motifs devient discernable.

L'image 6.13.d ( $S_z = 17.5$  nm,  $Z_r = 1.8$  nm) est un agrandissement d'un facteur 4 de la zone encadrée dans l'image 6.13.c. Cette image montre les motifs avec une résolution comparable à celle du STM. Elle présente la même maille que celle observée sur les images



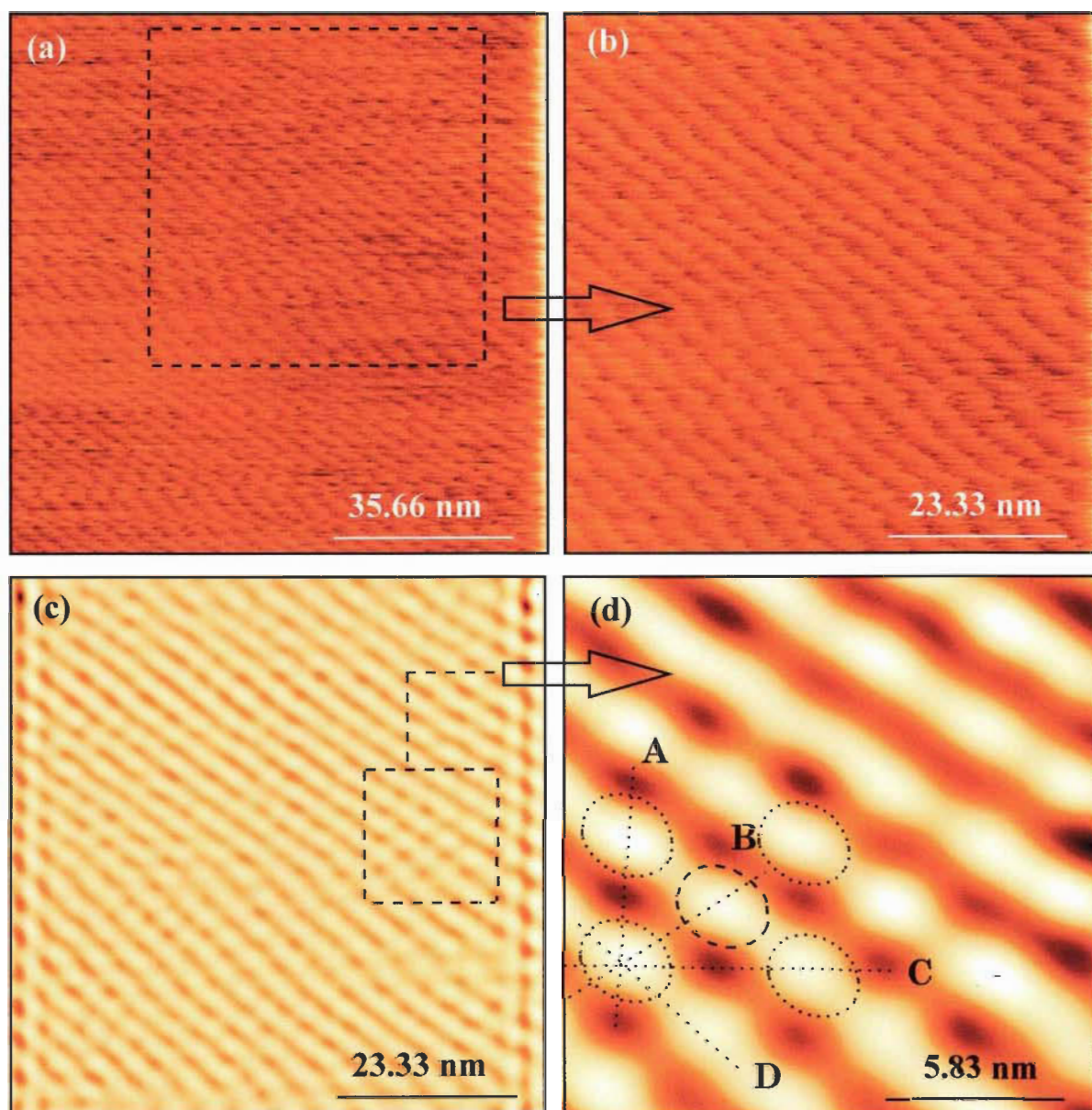


Figure 6.13: Images AFM d'un film Langmuir-Blodgett (1 monocouche) de Chlorophylle *a* transféré sur le graphite à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. L'intensité de la force est maintenue constante entre 1 et 5 nN. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz.

STM du film LB, mais avec une orientation différente. Ceci est dû au déplacement nécessaire de l'échantillon lors du changement de microscope.

La figure 6.14 montre les courbes de hauteur des motifs en fonction de la distance de séparation. Les courbes **b** et **d** (figure 6.14) représentent les profils de deux motifs suivant les directions **B** et **D** (voir l'image 6.13.d). Il apparaît que la dimension moyenne d'un motif suivant ces deux directions est égale à 3.00 nm. Sa hauteur suivant la direction **D** est égale à 0.15 nm alors que celle suivant la direction **B** est égale à 0.40 nm. Cette dernière valeur représente la hauteur de deux motifs situés sur deux rangées différentes. Par contre, la première valeur correspond à la hauteur de ceux situés dans la même rangée. La différence de hauteur est attribuable à la tendance qu'ont les motifs d'une même rangée à s'interpénétrer. Dans les deux cas, la distance de séparation entre les sommets de deux motifs plus proches voisins est égale à 3.20 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la dimension du motif.

Les courbes de profil suivant les directions **A** et **C** sont présentées dans la figure 6.15. Dans le cas de la courbe **a**, la dimension moyenne d'un motif est égale à 4.00 nm. Cette valeur dépasse celle mesurée à partir des courbes **b** et **d** de la figure 6.14. D'autre part, la distance de séparation entre deux proches sommets de motifs est égale à 4.00 nm selon la direction **A** et 5.80 nm selon la direction **C**. Ces valeurs sont aussi du même ordre de grandeur que les dimensions moyennes du motif selon ces mêmes directions. La hauteur moyenne du motif suivant la direction **A** est égale à 0.50 nm. Cette valeur est nettement supérieure aux hauteurs estimées à partir des courbes **b** et **d**. La courbe du profil suivant la



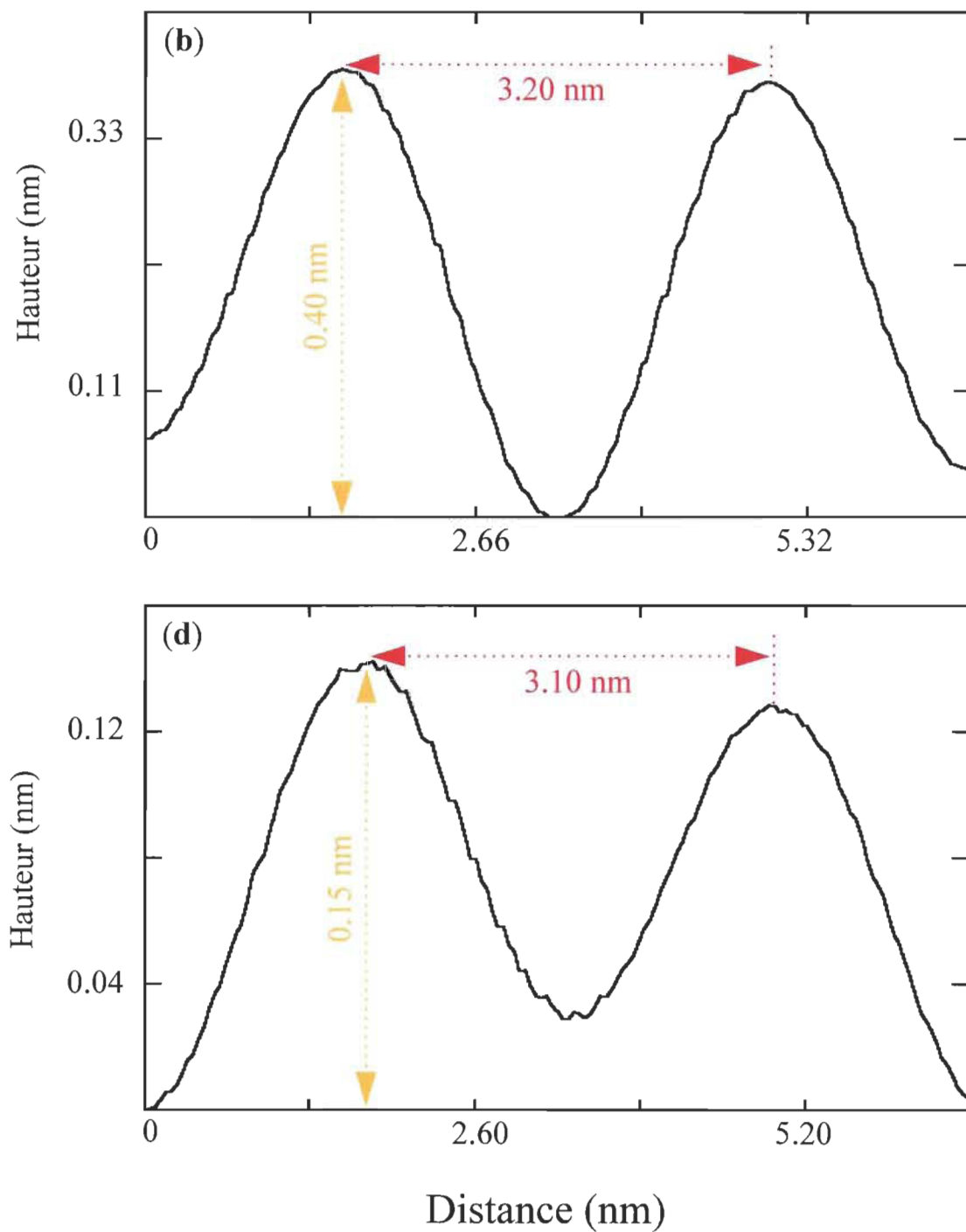


Figure 6.14: Courbes de profil de deux motifs dans un film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle *a*. Les lignes interrompues tracées dans l'image (d) de la figure 6.13 indiquent les tracés de ces profils. Les courbes (b) et (d) correspondent aux lignes (B) et (D), respectivement.

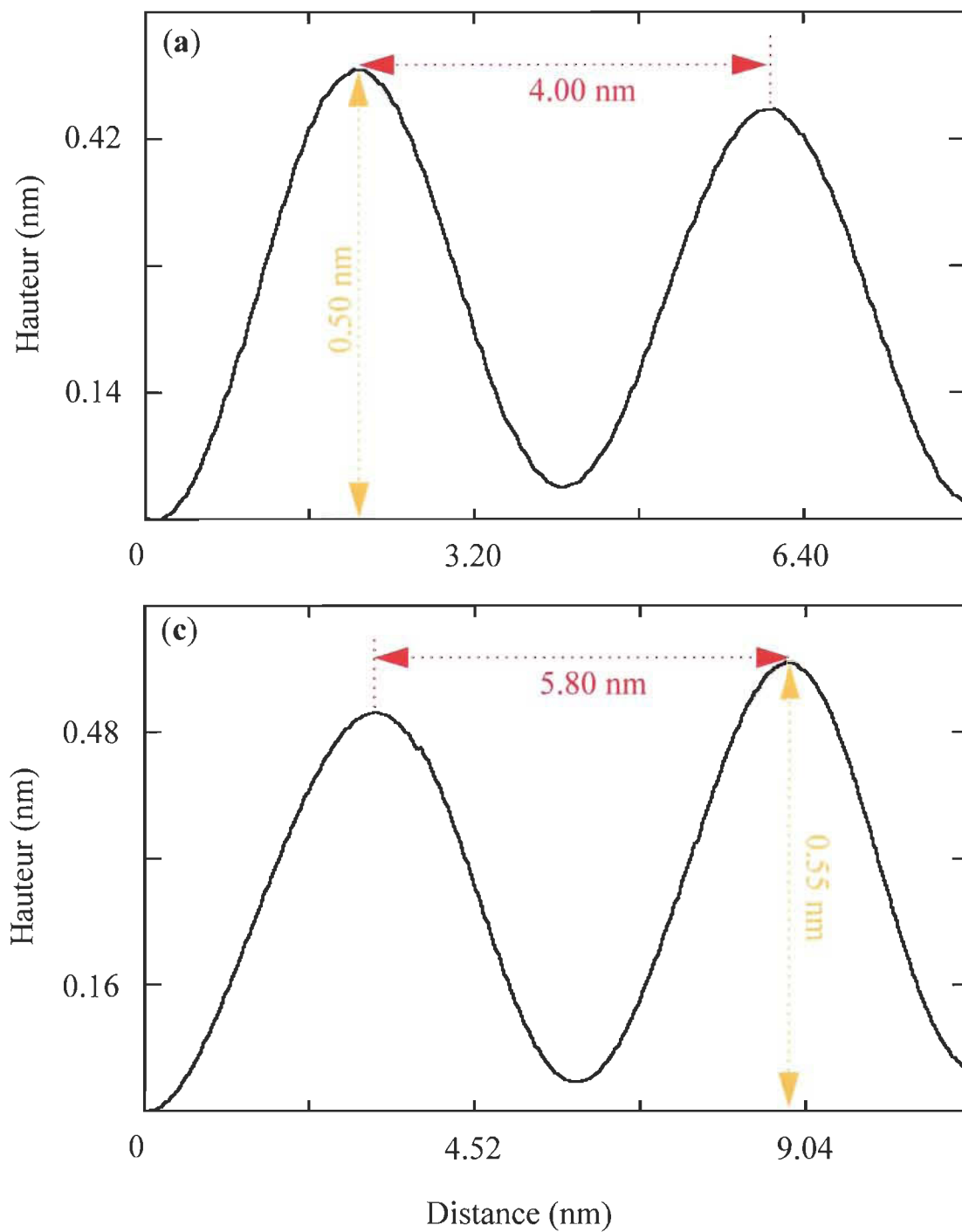


Figure 6.15: Courbes de profil de deux motifs dans un film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle *a*. Les lignes interrompues tracées dans l'image (d) de la figure 6.13 indiquent les tracés de ces profils. Les courbes (a) et (c) correspondent aux lignes (A) et (C), respectivement.

direction **C** montre que les motifs sont à la fois plus allongés et plus hauts suivant cette direction. En effet, ceux-ci possèdent une dimension moyenne de 6.00 nm et une hauteur moyenne de 0.55 nm. Nous attribuons ces différences de dimensions à la forme ovoïdale du motif. Compte tenu de cette hypothèse, les courbe **a** et **c** de la figure 6.15 sont considérées comme les profils d'un motif suivant ses diagonales. Les résultats de cette analyse corroborent ceux obtenus à partir des images STM. Il faut noter que ceux-ci ont été obtenus dans les même conditions.

Il est important de rappeler que durant le balayage de la surface de film LB, l'intensité de la force exercée par la pointe AFM est maintenue constante entre 1 et 5 nN. Un excès de force peut facilement modifier la structure de la surface du film LB. En effet, nous l'avons constaté lorsque la force, entre la pointe et la surface, excède 10 nN.

La figure 6.16 ( $S_z = 4 \mu\text{m}$ ,  $Z_r = 1.8 \text{ nm}$ ) montre la structure de la surface d'un film LB modifié par la pointe de l'AFM. Nous observons dans cette image un ensemble de filaments dispersés sur la surface du HOPG. Leur largeur moyenne est égale à 130 nm, donc nettement supérieure à celle des rangées de motifs formés dans le film LB (3.00 nm, voir figure 6.14.b). Toutefois, leur longueur peut atteindre un maximum de 4  $\mu\text{m}$ . Nous considérons ces filaments comme des agrégats de Chl *a*. Leur allure ressemble beaucoup à celle des agrégats de type **S** observés dans le cas des colloïdes déposés sur l'Au(111) (figure 6.3), mais ce point commun ne peut nous conduire à établir une similarité de structure entre ces deux types d'agrégats.

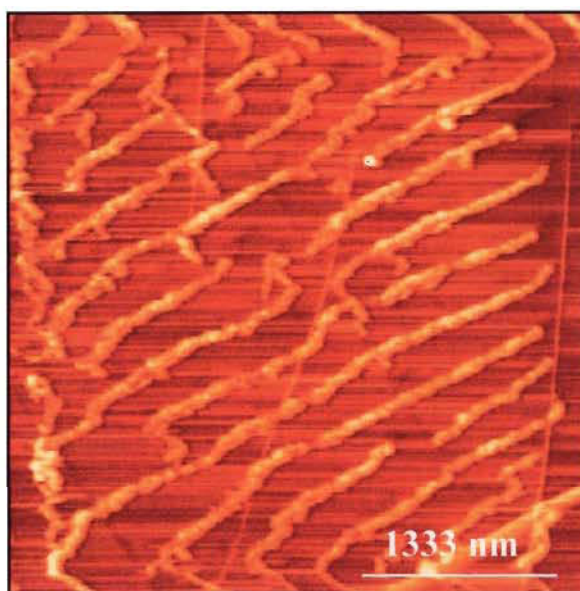


Figure 6.16: Image AFM d'un film Langmuir-Blodgett de Chlorophylle *a* modifié par la pointe lorsque l'intensité de la force dépasse 10 nN. Les échantillons sont balayés à l'air et en mode contact. La vitesse de balayage est ajustée à 4.3 Hz.

## Chapitre VII

### VII. Discussion

#### 7.1 La chlorophylle $a$ microcristalline

La Chl  $a$  microcristalline est une forme de Chl  $a$  qui absorbe fortement dans la région rouge du spectre de la lumière (740-745 nm). L'étude de cette forme de Chl  $a$  a commencé au début des années cinquante (Jacobs et *al.*, 1953). La Chl  $a$  microcristalline résulte de l'interaction entre la Chl  $a$  et l'eau. La visualisation de cristaux solides de Chl  $a$  microcristalline, par l'intermédiaire de la microscopie électronique, révèle la formation de petites plaques triangulaires minces (Jacobs et *al.*, 1957). Dans certains cas, les petites plaques tendent à s'enrouler sur elles-mêmes pour former des cylindres. De plus, elles possèdent une épaisseur similaire à celle d'une bicouche de Chl  $a$ , une superposition de deux monocouches de Chl  $a$ .

La nature bi-dimensionnelle des petites plaques de Chl  $a$  microcristalline a été également déduite d'analyses par rayons X menées par Jacobs et *al.* (1957). Ces derniers ont souligné la possibilité selon laquelle les chaînes aliphatiques de molécules de Chl  $a$  peuvent limiter la croissance de plaques suivant la troisième dimension. Il faut noter que les chaînes aliphatiques n'affectent nullement la formation de monocouche ou bicouche de Chl  $a$  par la technique LB. Ces données structurales n'apportent aucune information concernant l'état des microcristaux de Chl  $a$  microcristalline dans l'iso-octane. Par conséquent, la détermination de la structure des microcristaux est indispensable si l'on désire établir la relation entre celle-ci et les propriétés électroniques des microcristaux dans l'iso-octane.

L'utilisation de la microscopie à force atomique nous a permis de déterminer la structure des microcristaux de Chl a microcristalline à la surface du mica et de l'Au(111), lorsque déposés par la goutte. Nous avons observé un film essentiellement composé de colloïdes de dimensions à l'échelle micrométrique (longueur de  $\sim 10 \mu\text{m}$ ). Ce résultat présenté dans la figure 6.1 confirme l'hypothèse selon laquelle les microcristaux de Chl a forment des colloïdes dans l'iso-octane. Par contre, nous n'avons pu observer d'ordre ou d'organisation dans les colloïdes de Chl a. En effet, ils présentent plutôt une structure agrégée que cristalline.

Les colloïdes déposés sur l'Au(111) forment un film lâche d'agrégats de type S au sein desquels les agrégats de type E sont nettement discernables. De plus, la stabilité et la reproductibilité de l'image du film constatées durant le balayage nous invite à stipuler que les agrégats de type E développent, au sein des agrégats de type S, des interactions assez fortes. Nous considérons que la distribution des agrégats de type S, au sein du colloïde déposé sur l'Au(111), résulte de l'influence du substrat. La charge positive portée par les colloïdes de Chl a microcristalline interagit avec le champ électrique présent à la surface de l'Au(111). Ce dernier est orienté tel que l'interaction entre les colloïdes et l'Au(111) soit répulsive. L'intensité de cette interaction est telle qu'elle ne peut induire de modifications majeures de la structure des colloïdes. Mais un changement de la conformation globale est attendu.

Par contre, le champ électrique présent à la surface du mica est nettement plus faible, si ce n'est inexistant, et n'influence donc peu la structure des colloïdes déposés sur le mica.

La structure du colloïde observé dans la figure 6.1 doit donc être proche de celle adoptée dans l'iso-octane.

La comparaison entre les résultats obtenus sur le mica (figure 6.1) et ceux obtenus sur l'Au(111) (figure 6.3) nous permet, à la lumière des considérations précédentes, de déduire la structure propre des colloïdes lorsqu'ils sont dispersés dans l'iso-octane. Ils s'avèrent être formés par un enchevêtrement cohésif d'agrégats de type **S**. Ces agrégats ainsi que la distribution en leur sein des agrégats de type **E** sont donc caractéristiques de la Chl *a* microcristalline dispersée dans l'iso-octane.

Le spectre d'absorption de la solution de Chl *a* microcristalline est principalement caractérisé par deux bandes d'absorption dans la zone rouge du spectre visible, l'une intense à 740-745 nm et l'autre moins intense à 660 nm. Par contre, celui d'un film LB de Chl *a* microcristalline présente une forte atténuation du maximum situé à 740-745 nm (confère figure 6.9).

La topographie du film LB de Chl *a* microcristalline telle que révélée dans la figure 6.10 est constituée d'une distribution uniforme d'agrégats de type **E** dans laquelle nous notons l'absence des agrégats de type **S**. L'atténuation du maximum d'absorption à 740-745 nm est donc liée à la disparition des agrégats de type **S** au sein du film LB. Par contre, sa persistance (maximum d'absorption) tient à la présence des agrégats de type **E**. Nous considérons que la première observation est attribuable à l'interaction des colloïdes de Chl *a* microcristalline avec l'eau.

Le spectre d'absorption du film électrodéposé est similaire à celui de la solution de Chl a microcristalline (Boussaad et *al.*, 1993). De plus, les agrégats observés dans le film électrodéposé présentent une forte similarité en forme avec ceux observés dans le colloïde déposé sur le mica (figure 6.1). Ces deux constatations nous permettent d'affirmer que les agrégats présents dans le film électrodéposé sont de type S. Par conséquent, nous attribuons la structure du film électrodéposé à celle d'agrégats de type S entassés. Cette déduction nous permet de conclure que le champ électrique, appliqué au niveau de la cellule d'électrodéposition, n'altère ni la structure des agrégats de type S, ni celle des agrégats de type E. Seule une modification de la conformation globale du colloïde lors de l'électrodéposition est viable. Pour des intensités de champ comprises entre  $5 \times 10^3$  et  $25 \times 10^4$  V/m, les colloïdes de Chl a microcristalline sont seulement entassés.

Les films électrodéposés ont une structure polycristalline et une surface très rugueuse. Nous avons également observé de larges trous de  $\sim 100$  nm à la surface des films électrodéposés. Ces deux résultats déterminés à partir des images AFM nous permettent d'expliquer la faible efficacité de conversion énergétique observée dans les cellules photovoltaïques de type Al/Chl a/Ag. Nous considérons le manque d'organisation dans les films électrodéposés comme l'handicap majeur limitant l'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques à base de Chl a. D'autre part, la difficulté de reproduire les paramètres physiques tels que le photocourant, la phototension et l'impédance d'une cellule à l'autre est interprétable par l'existence d'une polydispersité en taille des agrégats de type E ( $\sim 45$ -100 nm).



Le raisonnement mené précédemment nous a permis de déduire la structure des colloïdes de Chl a microcristalline dispersés dans l'iso-octane et d'interpréter certaines des propriétés électriques du film électrodéposé. Le colloïde de Chl a microcristalline est formé par un grand nombre d'agrégats de type **S**, eux-mêmes composés d'agrégats de type **E**. La distribution des agrégats de **E** au sein d'un agrégat de type **S** est caractéristique de la forme microcristalline de Chl a. Toutefois, cet arrangement des agrégats ne correspond pas à la structure cristalline observée par Jacobs et *al.* (1953), laquelle est indissociable du maximum d'absorption observé à 740-745 nm (Jacobs et *al.*, 1957; Tang<sup>†</sup> et *al.*, 1975). Ce manquement dans notre étude des colloïdes est pallié en attribuant la cristallinité au seul type d'agrégat dont la structure n'a pu être étudiée, faute d'accessibilité, c'est à dire l'agrégat de type **E**. Puisque la dimension de ces agrégats est nanométrique (45-100 nm), il est raisonnable de les dénommer nanocristaux de Chl a.

La détermination de la structure des nanocristaux nécessite l'utilisation de méthodes nous permettant d'accéder facilement à l'agrégat de type **E**. Pour ce, les méthodes doivent être choisies de telle manière qu'elles induisent une dissociation des agrégats de type **S** ainsi qu'une dissection des agrégats de type **E**. L'éthanol est le solvant approprié pour atteindre cet objectif. La mise en oeuvre nécessite une exposition contrôlée des films électrodéposés de Chl a microcristalline aux vapeurs d'éthanol.

L'étude de la surface des films électrodéposés exposés aux vapeurs d'éthanol pendant des périodes de temps définies (10 et 30 minutes), révèle des informations importantes concernant la structure des nanocristaux. Pour un temps d'exposition de 10 minutes, nous

avons observé (image 6.8.a) un morcellement partiel des agrégats de type **S**. Cette observation nous montre que le premier site d'attaque du film de Chl *a* par l'éthanol se situe au niveau des agrégats de type **S**.

Une exposition de 30 minutes des films électrodéposés provoque une attaque plus poussée des agrégats de type **S**, isolant certains agrégats de type **E** et rongant certains d'entre ces derniers. Les agrégats de type **E** isolés trouvent un exemple sur l'image 6.8.d par l'objet désigné par la flèche **B**. Leur dimension (diamètre) a été réduite jusqu'à une valeur de 5 nm. D'autres objets, de taille semble t il minimale sont discernables. Ils trouvent un exemple par l'objet désigné par la flèche **A**. Celui-ci présente une forme de bâtonnet, de longueur égale à 6.00 nm, et de diamètre égal à 2.50 nm.

Cette dernière attaque par l'éthanol a été poussé jusqu'à ce que le film soit dans un état proche de la désagrégation totale. Nous nous attendons donc à observer l'élément de base constituant l'agrégat de type **E**. Celui-ci est trouvé dans le bâtonnet ci-dessus mentionné, car présentant une taille minimale. De plus, sa longueur correspond approximativement à l'épaisseur de l'agrégat de type **E**.

La détermination de la structure de l'élément de base, c'est-à-dire le bâtonnet, nous permet de proposer un modèle non seulement pour la structure de l'agrégat de type **E**, mais aussi pour les films électrodéposés modifiés.

La section d'un bâtonnet correspond à celle du dimère de Chl *a* dont la structure a été proposée par Shipman et *al.* (1976). Dans ce modèle, les deux molécules de Chl *a* sont liées l'une à l'autre par l'intermédiaire de deux molécules d'eau. L'association des molécules de

Chl *a* avec celles de l'eau est réalisée par la formation de liens entre les atomes d'oxygène de l'eau et les atomes de magnésium de Chl *a*. Le renforcement de cette structure est assuré par des liens formés entre les atomes d'hydrogène de l'eau et les groupes ceto des molécules de Chl *a*. Dans cet arrangement spécifique des molécules de Chl *a*, la distance entre les deux atomes de magnésium est égale à 0.89 nm.

La figure 7.1 montre un schéma qui représente la structure du modèle décrit ci-dessus. En considérant que les dimensions de l'anneau porphyrrique de Chl *a* sont similaires à celles d'un carré de 1.5 nm × 1.5 nm (Chapados et Leblanc, 1983), nous estimons le diamètre du dimère de Shipman à 2.40 nm. Cette valeur est proche de celle déterminée par AFM (2.50 nm). En conséquence, les bâtonnets peuvent être considérés comme des dimères dont les plans des anneaux sont parallèles. Les chaînes aliphatiques, elles, sont parallèles mais ont des directions opposées.

À la lumière des résultats obtenus lors de l'examen par AFM des films électrodéposés modifiés par l'éthanol, il est clair que la structure des nanocristaux de Chl *a* (agrégat **E**) est constitué par un arrangement compact de bâtonnets. Le fait que la distance centre-centre entre deux bâtonnets corresponde au diamètre du bâtonnet, nous excluons tous types d'arrangements tels que les bâtonnets ne soient pas alignés. La polydispersité en taille des nanocristaux trouve effectivement une interprétation lorsque les bâtonnets sont arrangés en fuseau, de part l'isotropie des interactions entre bâtonnets qu'induit nécessairement cet arrangement.

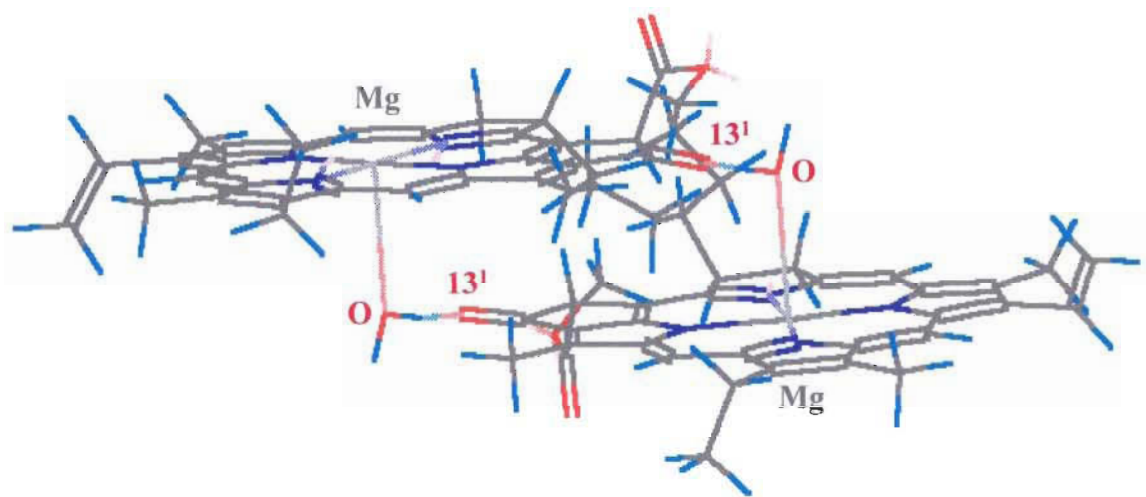


Figure 7.1: Schéma représentatif de la structure d'un dimère de Chlorophylle *a* (Shipman et *al.*, 1976). 13<sup>1</sup> correspond au groupe ceto de la Chl *a*.

Les agrégats de type S ainsi que leur distribution dans le colloïde sont la source de la polycristallinité du colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline dispersé dans l'iso-octane. Le colloïde étant le plus grand élément cohérent dans la solution de Chl  $\alpha$  microcristalline, nous pouvons affirmer que le microcristal est le colloïde. Par conséquent, la structure du microcristal dissout dans l'iso-octane est polycristalline et non monocristalline.

Nous considérons en phase solide que le cristal de Chl  $\alpha$  (petite plaque) est formé par une étendue de bâtonnets arrangés comme dans l'agrégat de type E. En effet, il existe une forte correspondance entre l'épaisseur de cet agrégat (longueur du bâtonnet) et celle de la petite plaque. De même, la correspondance entre le diamètre du bâtonnet et l'une des périodicité obtenue par rayon X (Jacobs et *al.*, 1957) appuie cette hypothèse.

Par contre, dans l'iso-octane, le cristal s'émiette en plusieurs microcristaux. L'interaction entre le solvant et le cristal de Chl  $\alpha$  engendre la structure polycristalline des microcristaux. La structure du bâtonnet, celle du nanocristal et leur distribution au sein de l'agrégat de type S sont les trois paramètres régissant les propriétés optiques de la Chl  $\alpha$  microcristalline caractérisée par un maximum d'absorption à 740-745 nm.

L'eau est un élément capable de provoquer la dissociation des microcristaux de Chl  $\alpha$  en nanocristaux. Toutefois, il nous est difficile d'évaluer l'étendue de son effet sur les nanocristaux. Pourtant une chose est sûre, le produit de la dissociation par l'eau contient les formes de Chl  $\alpha$  caractérisées par des maxima d'absorption situés à 660, 680 (épaulement) et 740 nm.

La distribution uniforme des nanocristaux observée dans les films LB est différente de celle au sein de l'agrégat de type S, le colloïde intact. En effet, les nanocristaux ne semblent pas aussi fortement liés que dans l'agrégat de type S. Dans les deux cas (Chl  $a$ /Au(111), Chl  $a$ /mica), nous n'avons pas noté la présence d'agrégats de type S. Nous considérons qu'une telle distribution de nanocristaux correspond au produit de la dissociation par l'eau. Ce dernier n'est autre que le mélange de deux formes de Chl  $a$  : la Chl  $a$  monomérique et la Chl  $a$  microcristalline (Chl  $a$ —2×H<sub>2</sub>O—Chl  $a$ ).

## 7.2 La chlorophylle $a$

Nous avons montré dans la section précédente que le dimère de Chl  $a$  de type Chl  $a$ —2×H<sub>2</sub>O—Chl  $a$  représente l'unité de base qui forme la Chl  $a$  microcristalline. Comparé aux propriétés optiques du système *in vivo*, la Chl  $a$  microcristalline est une forme qui ne possède aucun rôle physiologique au niveau de la membrane photosynthétique. La forme de Chl  $a$ , responsable de la bande d'absorption située à 680 nm (P680), correspond à celle localisée dans le photosystème II (PS II).

La détermination de la structure du P680 nécessite l'utilisation d'un système modèle qui mime les propriétés optiques du système *in vivo*. Les films LB, préparés à partir de Chl  $a$  dissoute dans le benzène, possèdent des propriétés optiques similaires à celles du système *in vivo*, la bande d'absorption située à 680 nm.

Les images SPM d'un film LB, formé à partir de Chl  $a$  dissoute dans le benzène et composé d'une seule monocouche, révèlent une structure différente de celle d'un film LB préparé à partir d'une solution de Chl  $a$  microcristalline (Chl  $a$  dissoute dans l'iso-octane).

Ce premier type de film LB a une structure ordonnée et compacte, formée par des motifs de dimension égale à 3.00 nm.

L'arrangement des molécules de Chl a à l'interface air/eau est important pour déterminer la structure du motif de Chl a. Chapados et Leblanc (1983) ont examiné, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, la nature des interactions entre les molécules d'eau et celle de Chl a dans la monocouche. Ils ont proposé un modèle de l'orientation des anneaux porphyriques de Chl a à l'interface air/eau à une pression de surface égale à  $20 \pm 1$  mN/m. Ils ont suggéré une inclinaison des anneaux porphyriques de Chl a d'un angle de  $62.5^\circ$  par rapport au plan de la surface d'eau, et une distance entre les deux proches atomes de Mg égale à 0.70 nm.

La figure 7.2.a montre un tel arrangement. L'angle d'inclinaison des anneaux porphyriques, déterminé par ces auteurs, correspond à celui mesuré par la réflexion de la lumière visible polarisée (Okamura et *al.*, 1995). Cette mesure a été également effectuée sur des monocouches de Chl a comprimées à la même pression de surface, c'est à dire  $20 \pm 1$  mN/m.

Dans le cas où on considère que la section de l'anneau porphyrique de Chl a est égale à  $1.987 \text{ nm}^2$  (Chapados et Leblanc, 1983), il apparaît que l'aire moléculaire mesurée à  $20 \pm 1$  mN/m ( $A = 0.980 \text{ nm}^2$ ) est en bonne corrélation avec l'orientation suggérée pour les anneaux. Toutefois, les images SPM révèlent une structure du film LB différente de celle proposée pour la monocouche. Nous avons observé des différences entre la structure proposée pour la monocouche (Chapados et Leblanc, 1983) et celle du film LB déterminée

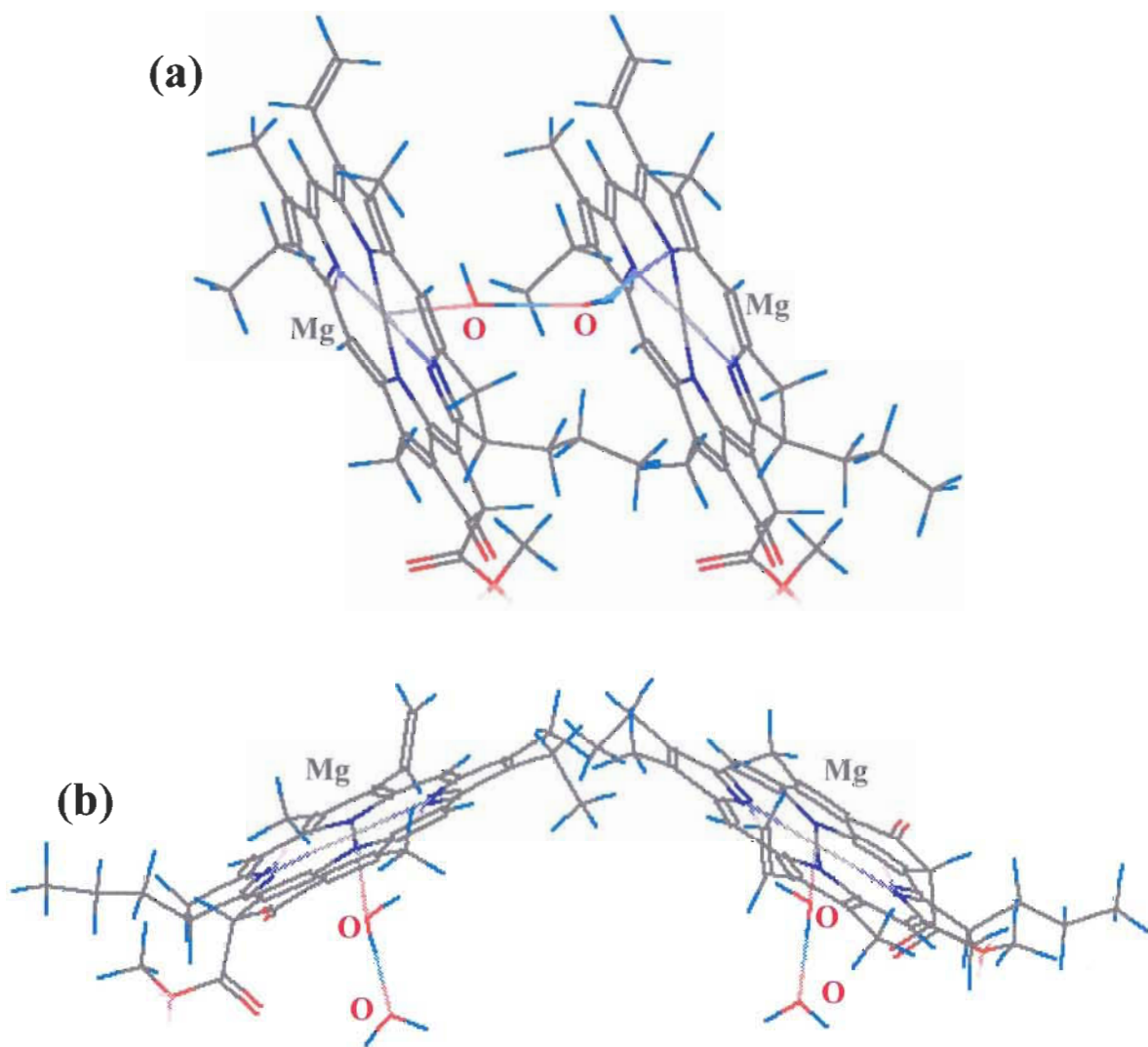


Figure 7.2: Schéma représentatif de l'orientation des anneaux porphyriques à l'interface air/eau **(a)** (Chapados et Leblanc, 1983) et sur le graphite **(b)**. Le film de Langmuir-Blodgett est transféré à une pression de surface de  $20 \pm 1$  mN/m.



par SPM. Celles-ci sont liées à la formation de motifs de dimensions supérieures à celles d'une molécule de Chl *a* et à l'absence de l'espace prévu entre les atomes de Mg, c'est à dire la distance de 0.70 nm. Il faut noter que le motif est différent du dimère qui constitue l'unité de base de la Chl *a* microcristalline, c'est-à-dire le dimère proposé par Shipman et *al.* (1976).

La hauteur d'un motif (~ 0.60 nm) est du même ordre de grandeur que les dimensions d'un anneau porphyrique de Chl *a* incliné par rapport au plan de la surface du substrat. La comparaison entre le motif et le dimère de Shipman nous permet de considérer le motif comme un dimère de Chl *a* de structure complètement différente de celle du dimère de Shipman. Il est fort possible que l'orientation des anneaux porphyriques dans le dimère de Chl *a* soit suivant des directions antiparallèles, les plans des anneaux forment un angle avec le plan de la surface du substrat.

La figure 7.2.b illustre la situation des anneaux porphyriques dans le dimère de Chl *a*. En effet, ces derniers sont inclinés l'un vers l'autre de 30° par rapport à la surface du substrat. D'autre part, la figure 7.3.a montre les différences entre les deux représentations "vues de dessus" intuitées de l'arrangement des anneaux porphyriques à l'interface air/eau et dans le film LB. La représentation "vue de dessus" intuitée à partir de la vue de coté du modèle d'arrangement des anneaux porphyriques dans le film LB est cohérente avec les résultats obtenus par SPM. De plus, l'angle d'orientation des anneaux porphyriques correspond à celui calculé à partir des propriétés orientationnelles de l'état triplet du centre réactionnel du PS II (van Miegheem et *al.*, 1991). En contre partie, la valeur de ce même

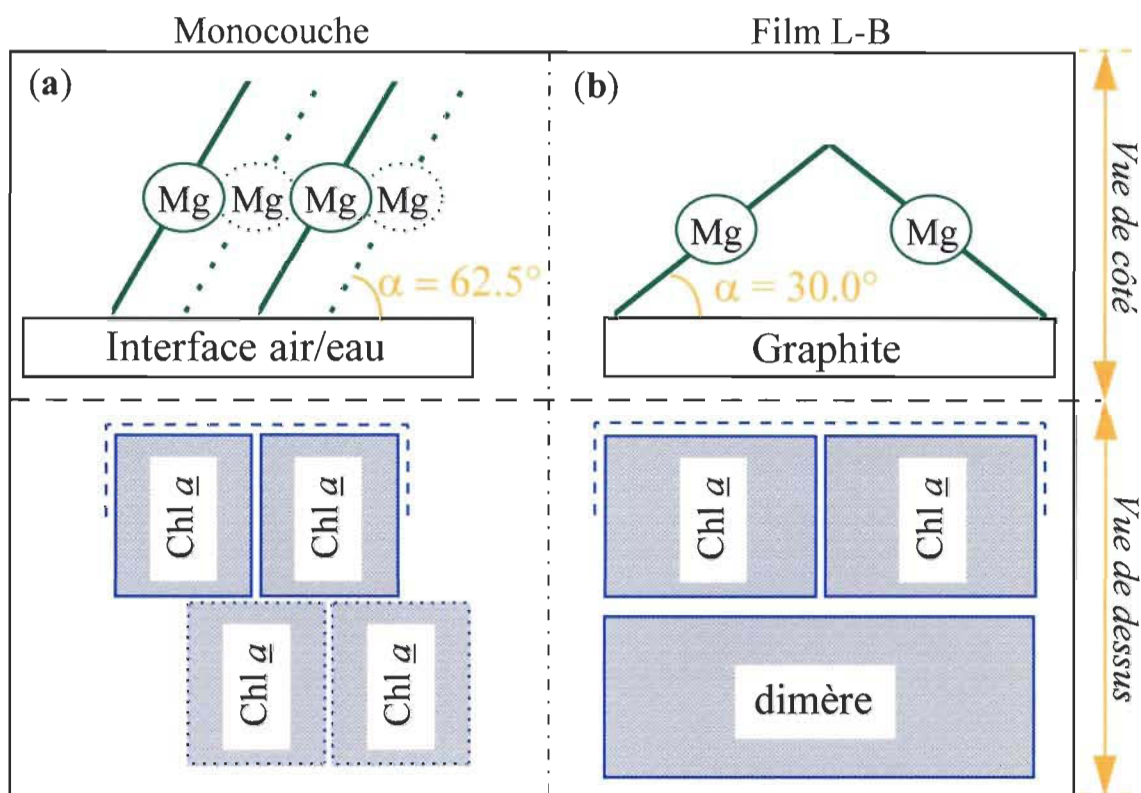


Figure 7.3: Arrangement de la Chl  $\underline{a}$  à l'interface air/eau (a) et dans le film de Langmuir-Blodgett (b). Les rectangles bleus sont des représentations "vue de dessus" intuitées des arrangements de la Chl  $\underline{a}$ .

angle ( $30^\circ$ ) représente approximativement la moitié de celui des anneaux à l'interface air/eau ( $62.5^\circ$ ). Nous attribuons ce changement d'orientation (de  $62.5^\circ$  à  $30^\circ$ ) au transfert de la monocouche de Chl  $\underline{a}$  sur le substrat.

Le nouvel arrangement des anneaux porphyriques est en bonne corrélation avec les dimensions (diamètre: 3.00 nm et hauteur: 0.60 nm) du dimère de Chl  $\underline{a}$  mesurées à partir des images SPM. De plus, il permet l'interprétation des espaces formés entre les rangées de dimères dans les images AFM de la figure 6.13. Nous n'avons pas constaté ces mêmes espaces au niveau des images STM de la figure 6.12. La sensibilité du STM vis-à-vis la distribution de la densité de charges à la surface du film LB est la raison pour laquelle les espaces sont absents des images STM.

Dans la monocouche de Chl  $\underline{a}$ , Chapados et Leblanc (1983) supposent que les anneaux porphyriques à l'interface air/eau sont maintenus par un réseau de ponts formés par des molécules d'eau. Il est fort possible que la structure du dimère de Chl  $\underline{a}$  formé dans le film LB soit aussi maintenue par des molécules d'eau. Nous proposons que chaque anneau porphyrique de Chl  $\underline{a}$  est supporté par deux dimères d'eau, liés d'une part à l'atome de Mg et d'autre part à la surface du substrat. La présence de molécules d'eau entre les anneaux porphyriques est nécessaire à leur stabilité et ainsi que le maintien de leur équilibre au sein du dimère de Chl  $\underline{a}$ . Le départ de ces molécules d'eau est capable de modifier la structure de le film LB de Chl  $\underline{a}$ . Il est fort possible qu'une réorganisation complète des anneaux porphyriques dans le film LB prend place après l'évaporation totale de cette eau.

La présence d'une couche d'eau d'épaisseur uniforme au dessus des dimères de Chl  $\underline{a}$  est une hypothèse crédible, qui nous permet d'expliquer certains comportements observés au moment du balayage de la surface du film LB. En effet, nous avons constaté que la résolution dépendait de la tension électrique appliquée ( $\sim 300$  mV) dans le cas du STM et de la vitesse de balayage ( $S_r > 5$  Hz) dans le cas de l'AFM. Notons que ces deux dépendances n'ont pas été observé lorsque nous avons examiné la surface nue du graphite.

Les deux comportements mentionnés précédemment témoignent de la présence d'une couche d'eau puisqu'elle est directement liée à eux. Aussi, sa présence permet d'expliquer la différence notée entre l'épaisseur du film LB déterminée par STM, et celle du dimère de Chl  $\underline{a}$  déterminée à partir de notre modèle. Ce raisonnement nous conduit à conclure que le film LB de Chl  $\underline{a}$  est couvert par une couche d'eau d'épaisseur égale à 0.60 nm (figure 7.4).

La distance moyenne entre deux proches dimères de Chl  $\underline{a}$  (3.20 nm) correspond à celle calculée (3.00 nm) entre le P680 et la Chl  $\underline{a}$  accessoire (Schelvis et *al.*, 1994). Cette dernière est obtenue par des mesures de spectroscopie d'absorption différentielle et transitoire du centre réactionnel du PS II. D'autre part, la distance entre les atomes de Mg (1.20 nm) dans le dimère de Chl  $\underline{a}$  est en accord avec la distance calculée entre les deux centres de ce qui a été identifié comme le P680 (Braun et *al.*, 1990). Ces deux valeurs de distance sont plus grandes que la distance entre les atomes de Mg (0.70 nm) dans une monocouche de Chl  $\underline{a}$  comprimée à 20 mN/m.

Les molécules de Chl  $\underline{a}$  dans le centre réactionnel du PS II sont faiblement accouplées l'une à l'autre que leurs contres parties qui forment le dimère de la bactérie (*sp. viridis*)

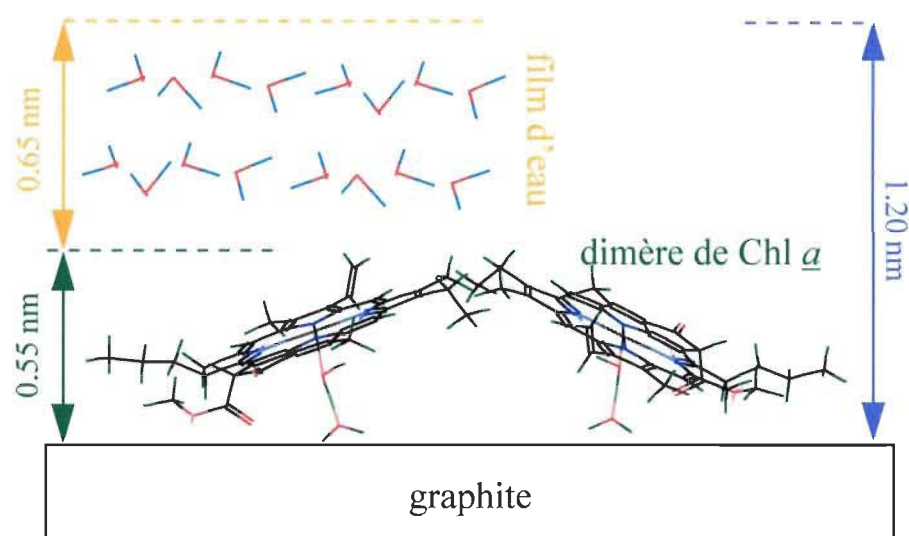


Figure 7.4: Formation de film mince d'eau au-dessus du film de Langmuir-Blodgett de Chlorophylle a.

photosynthétique (Kwa et *al.*, 1994). Il convient donc de considérer la présence de distance, entre les atomes de Mg dans le dimère de Chl  $\underline{a}$ , comme un argument raisonnable et favorable au nouvel arrangement. Nous considérons une telle distance comme la raison du faible accouplement entre les molécules de Chl  $\underline{a}$  qui forment l'équivalent du dimère de la bactérie photosynthétique (*sp. viridis*).

Dans une étude sur l'état de la Chl  $\underline{a}$  dans le système *in vivo*, Kreutz (1968) a constaté qu'un arrangement d'anneau porphyrique semblable à celui du dimère de Chl  $\underline{a}$  absorbe la lumière à 684 nm. Cet arrangement ressemble à celui des molécules de Chl  $\underline{a}$  accessoire dans le centre réactionnel du PSII. En effet, Kobayashi et *al.* (1990) considèrent que les molécules de Chl  $\underline{a}$  accessoire, liées aux Histidines 118 des protéines D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, sont orientées de 30° par rapport au plan de la membrane. Nous considérons cette similarité d'orientation comme une raison parmi d'autres qui explique la ressemblance entre le spectre d'absorption de la monocouche et celui du PSII.

Nous considérons, à la lumière de ces remarques, que le P680 est un dimère de Chl  $\underline{a}$  de géométrie différente de celle du dimère proposé pour le donneur primaire du P700 (Shipman et *al.*, 1976). Par conséquent, la monocouche, de Chl  $\underline{a}$  comprimée à une pression de surface égale à  $20 \pm 1$  mN/m, pourrait représenter un modèle convenable à la description de l'organisation du P680.

## Chapitre VIII

### VIII. Conclusion

La microscopie à force atomique nous a permis de déterminer la structure de différents films de Chl  $\alpha$  microcristalline. Dans le cas des films préparés par la méthode de la goutte, les résultats obtenus révèlent une structure agrégée, compacte et stable. Le colloïde observé sur le mica s'apparente à un rassemblement d'agrégats en forme de croissant (10  $\mu\text{m}$  de long et 100 nm de haut). Par contre, celui déposé sur l'Au(111) est formé de plusieurs successions d'agrégats de type E (45-100 nm de diamètre). Les successions sont par définition des agrégats de type S, alors que les agrégats de type E sont des nanocristaux. Ce changement de structure est interprété en termes d'interaction entre les colloïdes de Chl  $\alpha$  et la surface du substrat. En considérant la charge positive du colloïde, nous attribuons cette modification à l'effet du champ électrique présent à la surface de l'Au(111).

D'autre part, il semble que la procédure d'électrodéposition n'altère nullement ni la structure des agrégats de type S, ni celle des agrégats de type E. En effet, la structure d'un film électrodéposé ressemble à celle de colloïdes entassés. Ce résultat mis en évidence le manque d'organisation au niveau du film électrodéposé. La nature polycristalline de la structure du film électrodéposé et celle du colloïde de Chl  $\alpha$  microcristalline est cohérente avec les observations déduites à partir des mesures électriques et photoélectriques. Les films électrodéposés de Chl  $\alpha$  ne sont donc pas des films adéquats pour la fabrication de piles solaires.

Nous considérons que les colloïdes de Chl  $\underline{a}$  correspondent aux microcristaux observés par la microscopie électronique. En effet, il y a similarité entre les dimensions des colloïdes et celle des microcristaux. La distribution des nanocristaux au sein des agrégats de type S est caractéristique des propriétés optiques de la Chl  $\underline{a}$  microcristalline en solution. L'organisation des dimères de Chl  $\underline{a}$  microcristalline dans les nanocristaux détermine ces propriétés optiques. Cette interprétation est conforme à la nature bi-dimensionnelle des microcristaux de Chl  $\underline{a}$ . Les chaînes aliphatiques des molécules de Chl  $\underline{a}$  sont le facteur limitant la croissance des microcristaux suivant la troisième dimension. La structure du dimère de Chl  $\underline{a}$  microcristalline reflète l'importance de l'eau dans la cristallisation de la Chl  $\underline{a}$ . Cet élément est responsable de la formation de dimères très particuliers : Chl  $\underline{a}$ — $2\times\text{H}_2\text{O}$ —Chl  $\underline{a}$ .

L'ajout de quantités supplémentaires d'eau déforme les colloïdes de Chl  $\underline{a}$ . L'étude des propriétés optiques de films LB, préparés à partir de solution de Chl  $\underline{a}$  microcristalline, montre la véracité des changements de structure des colloïdes. Ces derniers se traduisent par une diminution de l'intensité du maximum d'absorption situé à 740-745 nm à un niveau comparable à celle du maximum situé à 660 nm. Or, ceci n'est pas le cas des maxima du spectre d'absorption de la solution de Chl  $\underline{a}$  microcristalline. La dissociation des colloïdes est donc attribuable à l'interaction entre les agrégats de type S et les molécules d'eau.

L'éthanol est un solvant ayant un effet dévastateur sur les nanocristaux de Chl  $\underline{a}$ . Dépendant du temps d'exposition, les vapeurs d'éthanol sont capables de déraciner (~ 10 minutes) ou détruire complètement (~ 30 minutes) les agrégats de type S. La destruction de



ces agrégats se traduit par la transformation du film électrodéposé en couches compactes de dimères de Chl  $\alpha$  microcristalline. Toutefois, l'examen de films LB, préparés à partir de Chl  $\alpha$  dissoute dans le benzène, montre la formation de dimères de Chl  $\alpha$  de structure différente de celle du dimère de Chl  $\alpha$  microcristalline. Les images SPM indiquent que l'organisation des dimères dans le film LB forme un réseau rectangulaire. Les anneaux porphyriques de Chl  $\alpha$  sont inclinées de  $30^\circ$  par rapport au plan de la surface du graphite. La structure de ce dimère est maintenue par deux dimères d'eau attachés par des liens d'hydrogène aux atomes de Mg. La distance entre deux proches dimères (3.20 nm) ainsi que celle entre les deux atomes de Mg (1.20 nm) sont similaires à celles obtenues lors de l'analyse du complexe D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>-Cyt *b559*. En considérant cette similarité, on suggère que le donneur primaire du PS II est un dimère de Chl  $\alpha$ .

## Chapitre IX

### IX. Bibliographie

- Agostiano A., Cosma P. et della Monica M.J., , *Photochem. Photobiol. A*, 1991, **58**, 201-.
- Akamine S., Barrett R.C. et Quate C.F., Improved atomic force microscope images using microcantilevers with sharp tips, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**, 316-318.
- Albrecht T.R., Akamine, S., Carver T.E. et Quate C.F., Microfabrication of cantilevers styli for the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**, 3386-3396.
- Albrecht T.R., Grütter P., Horne D. et Rugar D., Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**, 668-673.
- Albrecht T.R. et Quate C.F., Atomic resolution with the atomic force microscope on conductors and nonconductors, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1988, **A6**, 271-274.
- Albrecht T.R. et Quate C.F., Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy, *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**, 2599-2602.
- Barth J.V., Burne H., Ertl G. and Behm R.J., Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 9307-9318.
- Baselt D.R. et Baldeschwieler J.D., Lateral forces during atomic force microscopy of graphite in air, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**, 2316-2322.
- Binnig G., Gerber Ch., Stoll E., Albrecht T.R. et Quate C.F., Atomic resolution with atomic force microscope, *Europhys. Lett.*, 1987, **3**, 1281-1286.

- Binnig G., Quate C.F. et Gerber Ch., Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, 930-933.
- Binnig G. et Rohrer H., Scanning tunneling microscopy, *Helv. Phys. Acta.*, 1982, 55, 726-735.
- Binggeli M. et Mate C.M., Influence of water vapor on nanotribology studied by friction force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, B13, 1312-1315.
- Boland J.J., Structure of the H-saturated Si(111) surface, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65, 3325-3328.
- Boland J.J., The importance of structure and bonding in semiconductor surface chemistry: hydrogen on the Si(111)-7x7 surface, *Surf. Sci.*, 1991, 244, 1-14.
- Boussaad S., Effet de la température sur les propriétés électriques et photo-électriques des cellules Al/Chl a/Ag, Mémoire de Maîtrise présenté à l'université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1991.
- Boussaad S., DeRose J.A. et Leblanc R.M., Nanoscale visualization of microcrystalline chlorophyll a investigated with scanning tunneling microscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 246, 107-113.
- Boussaad S., Hotchandani S. et Leblanc R.M., Influence of temperature on photocurrent of Al/Chlorophyll a/Ag cells, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62, 1768-1770.
- Boussaad S., Tazi A. et Leblanc R.M., Direct observation of structural changes in Chlorophyll a (Chl a) colloids with the atomic force microscope, 1996, *soumis à Ultramicroscopy*.

- Boussaad<sup>†</sup> S., Tazi A. et Leblanc R.M., Chlorophyll *a* (Chl *a*) dimer: a possible primary electron donor for the photosystem II (PS II), 1996, *Proc. Natl. Acad. Sci. (en cours d'édition)*.
- Brasseur R., De Meutter J. et Ruyschaert J.M., Mode of insertion of chlorophyll *a* in a lipid layer. A conformational approach, *Biochim. Biophys. Acta.*, 1984, **764**, 295-300.
- Braun P., Greenberg B.M. et Scherz A., D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>-Cytochrome *b*559 complex from the aquatic plant *Spirodela oligorrhiza*: correlation between complex integrity, spectroscopic properties, photochemical activity, and pigment composition, *Biochemistry.*, 1990, **29**, 10376-10387.
- Braunstein D., Imaging an *f*-actin structure with noncontact scanning force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, **A13**, 1733-1736.
- Brown N.M. et You H.X., A preliminary scanning tunneling microscopy study of the surface-organized structures of Gramicidin S hydrochloride on highly oriented pyrolytic graphite, *J. Struc. Biol.*, 1991, **107**, 250-258.
- Bustamante C., Erie D.A. et Keller D., Biochemical and structural applications of scanning force microscopy, *Current Opinion in Structural Biology*, 1994, **4**, 750-760.
- Butt H.-J., Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope, *Biophys. J.*, 1991, **60**, 1438-1444.
- Butt H.-J., Prater C.B. et Hansma P.K., Imaging purple membranes dry and in water with the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1991, **9**, 1193-1196.

- Chen C.J., Introduction to scanning tunneling microscopy, éditeur Marshall Lapp, Oxford University Press, New York, 1993, 53-72.
- Chen C.-H. et Gewirth A.A., *In Situ* observation of monolayer structure of underpotentially deposited Hg on Au(111) with the atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 1571-1574.
- Chapados C. et Leblanc R.M., Aggregation of Chlorophylls in monolayers. V. The effect of water on Chlorophyll *a* and Chlorophyll *b* in mono and multilayer arrays, *Biophys. Chem.*, 1983, **17**, 211-244.
- Corker G.A. et Lundstrom I., Trapped-electron doping of photovoltaic sandwich cells containing microcrystalline chlorophyll *a*, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 686-700.
- DeRose J.A. et Leblanc R.M., Scanning tunneling and atomic force microscopy studies of Langmuir-Blodgett films, *Surf. Sci. Rep.*, 1995, **22**, 75-126.
- DeRose J.A., Thundat T., Nagahara L.A. et Lindsay S.M., Gold grown epitaxially on mica - conditions for large area flat faces, *Surf. Sci.*, 1991, **256**, 102-108.
- Doris B.B. et Hegde R.I., Improved atomic force microscopy imaging using carbon-coated probe tips, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 3816-3818.
- Drake B., Prater C.B., Weisenhorn A.L., Gould S.A.C., Albrecht T.R., Quate C.F., Cannell D.S., Hansma H.G. et Hansma P.K., Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope, *Science*, 1989, **243**, 1586-1589.
- Driscoll R.J., Youngquist M.G. et Baldeschwieler J.D., Atomic-scale imaging of DNA using scanning tunneling microscopy, *Nature*, 1990, **346**, 294-296.

- Dunlap D.D. et Bustamante C., Images of single-stranded nucleic acids by scanning tunneling microscopy, *Nature*, 1989, **342**, 204-206.
- Edstrom R.D., Meinke M.H., Yang X., Yang R. et Evans F.D., Direct observation of Phosphorylase Kinase and Phosphorylase b by scanning tunneling microscopy, *Biochemistry*, 1989, **28**, 4939-4942.
- Erlandsson R., Eriksson M., Olsson L., Helmersson U., Lundström I. et Petersson L.-G., Gas-induced restructuring of palladium model catalysts studied with atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 825-828.
- Es-Sounni A., Interaction Lipide-Lipide et Lipide-Protéine dans le modèle de monocouche à l'interface air/eau, Thèse de Doctorat présentée à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1993.
- Feenstra R.M., Band gap of the Ge(111)-2x1, and Si(111)-2x1 surfaces by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 13791-13794.
- Feenstra R.M., Slavin A.J., Held G.A. et Lutz M.A., Surface diffusion and phase transition on the Ge(111) surface studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 3257-3260.
- Fisher K.A., Witfield S.L., Thomson R.E., Yanagimoto K.C., Gustafsson M.G.L. et Clarke J., Measuring changes in membrane thickness by scanning tunneling microscopy, *Biochim. Biophys. Acta*, 1990, **1023**, 325-334.

- Frackowiak D., Zelent B., Helluy A., Niedbalska M., Goc J. et Leblanc R.M., Aggregation of chlorophylls *a* and *b* in polymer films and monolayers, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1992, **69**, 213-222.
- Fuchs H., Chi L.F., Eng L.M. et Graf K., Defects structures of Langmuir-Blodgett films investigated by scanning force microscopy, *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**, 655-658.
- Gewirth A.A., Craston D.H. et Bard A.J., Fabrication and characterization of microtips for *in situ* scanning tunneling microscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **261**, 477-482.
- Goedheer J.C., Visible absorption and fluorescence of Chlorophyll and its aggregates in solution *dans* The Chlorophylls, Editeurs Vernon L.P. et Seely G.R., Academic Press, New York, 1966, 147-181.
- Gould S.A.C., Drake B., Prater C.B., Weisenhorn A.L., Manne S., Hansma H.G., Hansma P.K., Massie J., Longmire M., Elings V., Northern D.B., Mukerjee B., Peterson C.M., Stoeckenius W., Albrecht T.R. et Quate C.F., From atoms to integrated circuit chips, blood cells, and bacteria with the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**, 369-373.
- Guckenberger R., Kösslinger C., Gatz R., Breu H., Levai N. et Baumeister W., A scanning tunneling microscope (STM) for biological applications: design and performance, *Ultramicroscopy*, 1988, **25**, 111-122.
- Hallett P., Offer G. et Miles M.J., Atomic force microscopy of the Myosin molecule, *Biophys. J.*, 1995, **68**, 1604-1606.

- Hamers R.J., Tromp R.M. et Demuth J.E., Electronic and geometric structure of Si(111)-7×7 and Si(001) surfaces, *Surf. Sci.*, 1987, **181**, 346-355.
- Hansma H.G. et Hoh J.H., Biomolecular imaging with the atomic force microscope, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struc.*, 1994, **23**, 115-139.
- Hansma H.G., Weisenhorn A.L., Gould S.A.C., Sinsheimer R.L., Gaub H.E., Stucky G.D., Zaremba C.M. et Hansma P.K., Progress in sequencing deoxyribonucleic acid with an atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 1282-1284.
- Hansma P.K., Elings V.B., Marti O. et Bracker C.E., Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology, *Science*, 1988, **242**, 209-216.
- Hartmann U., Theory of van der Waals microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 465-469.
- Heckl W.M., Smith D.P.E., Binnig G., Klagges H., Hänsch T.W. and Maddocks J., Two-dimensional ordering of the DNA base guanine observed by scanning tunneling microscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1991, **88**, 8003-8005.
- Henderson E., Imaging and nanodissection of individual supercoiled plasmids by atomic force microscopy, *Nucl. Acid. Res.*, 1992, **20**, 445-447.
- Henderson E., Haydon P.G. et Sakaguchi D.S., Actin filament dynamics in living Glial cells imaged by atomic force microscopy, *Science*, 1992, **257**, 1944-1946.



- Jacobs E.E., Holt A.S., Kromhout R. et Rabinowitch E., Spectroscopic properties of crystals and monolayers of chlorophyll and related compounds, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1957, 72, 495-511.
- Jacobs E.E., Vatter A.E. et Holt S., Crystalline chlorophyll and bacteriochlorophyll, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 2246-2247.
- Karukstis K.K., Chlorophyll fluorescence as a physiological probe of the photosynthetic apparatus *dans* Chlorophylls, editeur Scheer H., CRC Press, Boca Raton , 1991, 770-773.
- Kassi H., Hotchandani et Leblanc R.M., Hole transport in microcrystalline Chlorophyll a, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62, 2283-2285.
- Katz J.J., Long wavelength Chlorophyll, *The Spectrum*, 1994, 7, 1-9.
- Keller D.J. et Franke F.S., Envelope reconstruction of probe microscope images, *Surf. Sci.*, 1993, 294, 409-419.
- Knapp H.F., Wiegräbe W., Heim M., Eschrich R. et Guckenberger R., Atomic force microscope measurements and manipulation of Langmuir-Blodgett films with modified tips, *Biophys. J.*, 1995, 69, 708-715.
- Kobayashi M., Maeda H., Watanabe T., Nakane H. et Satoh K., Chlorophyll *a* and  $\beta$ -Carotene content in the D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub>/Cytochrome *b*-559 reaction center complex from spinach, *FEBS Lett.*, 1990, 260, 138-140.
- Kolbe W.F., Ogletree D.F. et Salmeron M.B., Atomic force microscopy imaging of T4 Bacteriophages on Silicon substrates, *Ultramicroscopy*, 1992, 42/44, 1113-1117.

- Kreutz W., On the state of Chlorophyll in vivo, *Z. Naturf.*, 1968, **23**, 520-527.
- Kwa S.L.S., Eijkelhoff C., van Grondelle R. et Dekker J.P., Site-selection spectroscopy of the reaction center complex of photosystem II. 1. Triplet-minus-singlet absorption difference : search for a second exciton band of P-680, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 7702-7711.
- Lamarche F., Une approche permettant de qualifier et de quantifier les interactions Lipide-Protéine et Chlorophylle-Protéine à l'interface air/eau, Thèse de Doctorat présentée à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1988.
- Lin J.N., Drake B., Lea A.S., Hansma P.K. et Andrade J.D., Direct observation of Immunoglobulin adsorption dynamics using the atomic force microscope, *Langmuir*, 1990, **6**, 509-511.
- Lindsay S.M., Thundat T., Nagahara L., Knipping U. et Rill R.L., Images of the DNA double helix in water, *Science*, 1989, **244**, 1017-1116.
- Lüthi R., Overney R.M., Meyer E., Howald L., Brodbeck D. et Güntherodt H.-J., Measurements on Langmuir-Blodgett films by friction force microscopy, *Rapport de la réunion d'automne de la SSP H.P.A.*, 1992, **65**, 867-868.
- Manne S., Butt H.J., Gould S.A.C. et Hansma P.K., Imaging metal atoms in air and water using the atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**, 1758-1759.
- Manne S., Massie J., Elings V.B., Hansma P.K., et Gewirth A.A., Electrochemistry on gold surface observed with the atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 950-954.

- Markiewicz P. et Goh C.M., Atomic force microscope tip deconvolution using calibration arrays, *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, **66**, 3186-3190.
- Markiewicz P. et Goh C.M., Atomic force microscope probe tip visualization and improvement of images using a simple deconvolution procedure, *Langmuir*, 1994, **10**, 5-7.
- Marti O., Drake B. et Hansma P.K., Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: atomic resolution images, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 484-486.
- Marti O., Gould S. et Hansma P.K., Control electronics for atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**, 836-839.
- Martin Y. et Wickramasinghe H.K., Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Å resolution, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**, 1455-1457.
- Martin Y., Williams C.C. et Wickramasinghe H.K., Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**, 4723-4729.
- Mate C.M., Erlandsson R., McClelland G.M. et Chiang S., Direct measurement of forces during scanning tunneling microscope imaging of Graphite, *Surf. Sci.*, 1989, **208**, 473-486.
- Mathis P. et Rutherford A.W., The primary reactions of photosystems I and II of algae and higher plants *dans* Photosynthesis, éditeurs Neuberger A. et Deenen L.L.M., Elsevier, New York, 1987, volume 15, 63-91.

- Meyer G. et Amer N.A., Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57, 2089-2091.
- Meyer<sup>†</sup> G. et Amer N.A., Optical-beam deflection atomic force microscopy: the NaCl (001) surface, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56, 2100-2101.
- Meyer G. et Amer N.A., Novel optical approach to atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 1045-1047.
- Morris V.J., Biological applications of scanning probe microscopies, *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, 1994, 61, 131-185.
- Mould A.P., Holmes F.H., Kadler K.E. et Chapman J.A., Mica sandwich technique for preparing macromolecules for rotary shadowing, *J. Ultrastruct. Res.*, 1985, 91, 66-76.
- Nasr C., Hotchandani S., Kassi H., Nsengiyumva S. et Leblanc R.M., Depletion layer characteristics of Al/microcrystalline Chlorophyll a/Ag sandwich cells, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cel.*, 1995, 36, 261-270.
- Neubauer G., Sidney R.C., McClelland G.M., Horne D. et Mate M., Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor, *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, 61, 2296-2308.
- Ogletree F. et Salmeron M., Scanning tunneling microscopy and the atomic structure of solid surfaces, *Prog. Sol. Stat. Chem.*, 1990, 20, 235-303.
- Ohnesorge F. et Binnig G., True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces, *Science*, 1993, 260, 1451-1456.

- Okamura E., Hasegawa T. et Umemura J., Quantitative analysis of molecular orientation in Chlorophyll *a* Langmuir monolayer: a polarized visible reflection spectroscopic study, *Biophys. J.*, 1995, **69**, 1142-1147.
- Oueriagli A., Kassi H., Hotchandani S. et Leblanc R.M., Analysis of dark current-voltage characteristics of Al/Chlorophyll *a*/Ag sandwich cells, *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**, 5523-5530.
- Prater C.B., Wilson M.R., Garnaes J., Massie J., Elings V.B. et Hansma P.K., Atomic force microscopy of biological samples at low temperature, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 989-991.
- Putman C.A.J., de Grooth B.G., van Hulst N.F. et Greve J., A theoretical comparison between interferometric and optical beam deflection technique for the measurement of cantilever displacement in AFM, *Ultramicroscopy*, 1992, **42-44**, 1509-1513.
- Rugar D. et Hansma P.K., Atomic force microscopy, *Physics Today*, 1990, October, 23-30.
- Rugar D., Mamin H.J., Erlandsson R., Stern J.E. et Terris B.D., Force microscope using a fiber-optic displacement sensor, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**, 2337-2340.
- Sader J.E., Larson I., Mulvaney P. et White L.R., Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers, *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, **66**, 3789-3798.
- Sarid D., Scanning force microscopy with applications to electric, magnetic and atomic forces, édition révisé, Oxford University Press, New York, 1994, 1-128.
- Sarid D. et Elings V., Review of scanning force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, **B9**, 431-437.

- Schelvis J.P.M., van Noort P.I., Aartsma T.J. et van Gorkom H.J., Energy transfer, charge separation and pigment arrangement in the reaction center of photosystem II, *Biochim. Biophys. Acta*, 1994, **1184**, 242-250.
- Schwartz D.K., Garnaes J., Viswanathan R. et Zasadzinski J.A.N., Surface order and stability of Langmuir-Blodgett films, *Science*, 1992, **257**, 508-511.
- Shipman L.L., Cotton T.M., Norris J.R. and Katz J.J., , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1976, **73**, 1791-1794.
- Stern J.E., Terris B.D., Mamin H.J. et Rugar D., Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**, 2717-2719.
- Sugawara Y., Ishizaka T. et Morita S., Simultaneous imaging of a graphite surface with atomic force/scanning tunneling microscope (AFM/STM), *J. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**, 1539-1543.
- Tang<sup>†</sup> C.W. et Albrecht A.C., Chlorophyll-a photovoltaic cells, *Nature*, 1975, **254**, 507-509.
- Tang C.W. et Albrecht A.C., Photovoltaic effects of metal-Chlorophyll-a-metal sandwich cells, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 2139-2149.
- Tazi A., Boussaad S. et Leblanc R.M., Scanning probe microscopy of cytochrome *f* (Cyt *f*) and mixed monogalactosyldiacylglycerol (MGDG/Cyt *f*) Langmuir-Blodgett films, 1996, *soumis à Langmuir*.
- Tersoff J. et Lang N.D., Theory of Scanning tunneling microscopy *dans* Scanning tunneling microscopy, éditeurs Stroscio J.A. et Kaiser W.J., Academic Press Inc., California, 1993, 1-27.

- van Mieghem F.J.E., Satoh K. et Rutherford A.W., , *Biochim. Biophys. Acta*, 1991, **1058**, 379-385.
- Vergers C.A., Handbook of electrical noise measurement and technology, 2 édition, TAB Books Inc., Blue Ridge PA, 1987, 78-124.
- Vesenska J., Guthold M., Tang C.L., Keller D., Delaine E. et Bustamante C., Substrate preparation for reliable imaging of DNA molecules with the scanning force microscope, *Ultramicroscopy*, 1992, **42-44**, 1243-1249.
- Weisenhorn A.L., Drake B., Prater C.B., Gould S.A.C., Hansma P.K., Ohnesorge F., Egger M., Heyn S.P. et Gaub H.E., Immobilized proteins in buffer imaged at molecular resolution by atomic force microscopy, *Biophys. J.*, 1990, **58**, 1251-1258.
- Weisenhorn<sup>†</sup> A.L., Gaub H.E., Hansma H.G., Sinsheimer R.L., Kelderman G.L. et Hansma P.K., Imaging single-stranded DNA, antigen-antibody reaction and polymerized Langmuir-Blodgett films with an atomic force microscope, *Scan. Micr.*, 1990, **4**, 511-516.
- Yamaki M., Miwa T., Yoshimura H. et Nagayama K., Efficient microtip fabrication with carbon coating and electron beam deposition for atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **B10**, 2447-2450.
- Zasadzinski J.A.N., Scanning tunneling microscopy with applications to biological surfaces, *Biotechniques*, 1989, **7**, 174-187.
- Zasadzinski J.A., Viswanathan R., Madsen L., Garnæs J. et Schwartz D.K., Langmuir-Blodgett films, *Science*, 1994, **263**, 1726-1733.

## Chapitre X

## Annexe I



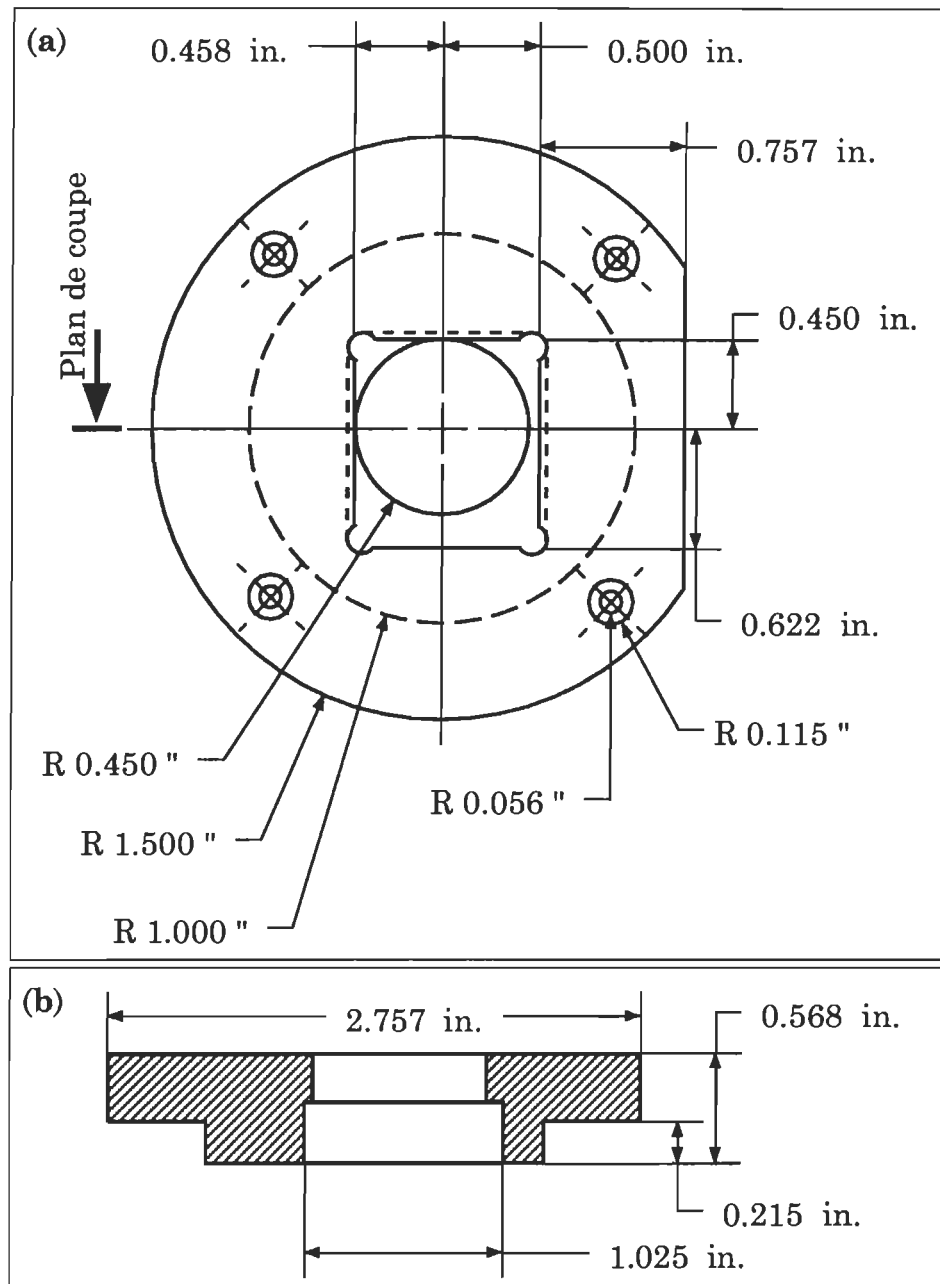


Figure 10.1: Vue de dessus **[a]** et vue de coupe **[b]** du support de la diode laser.

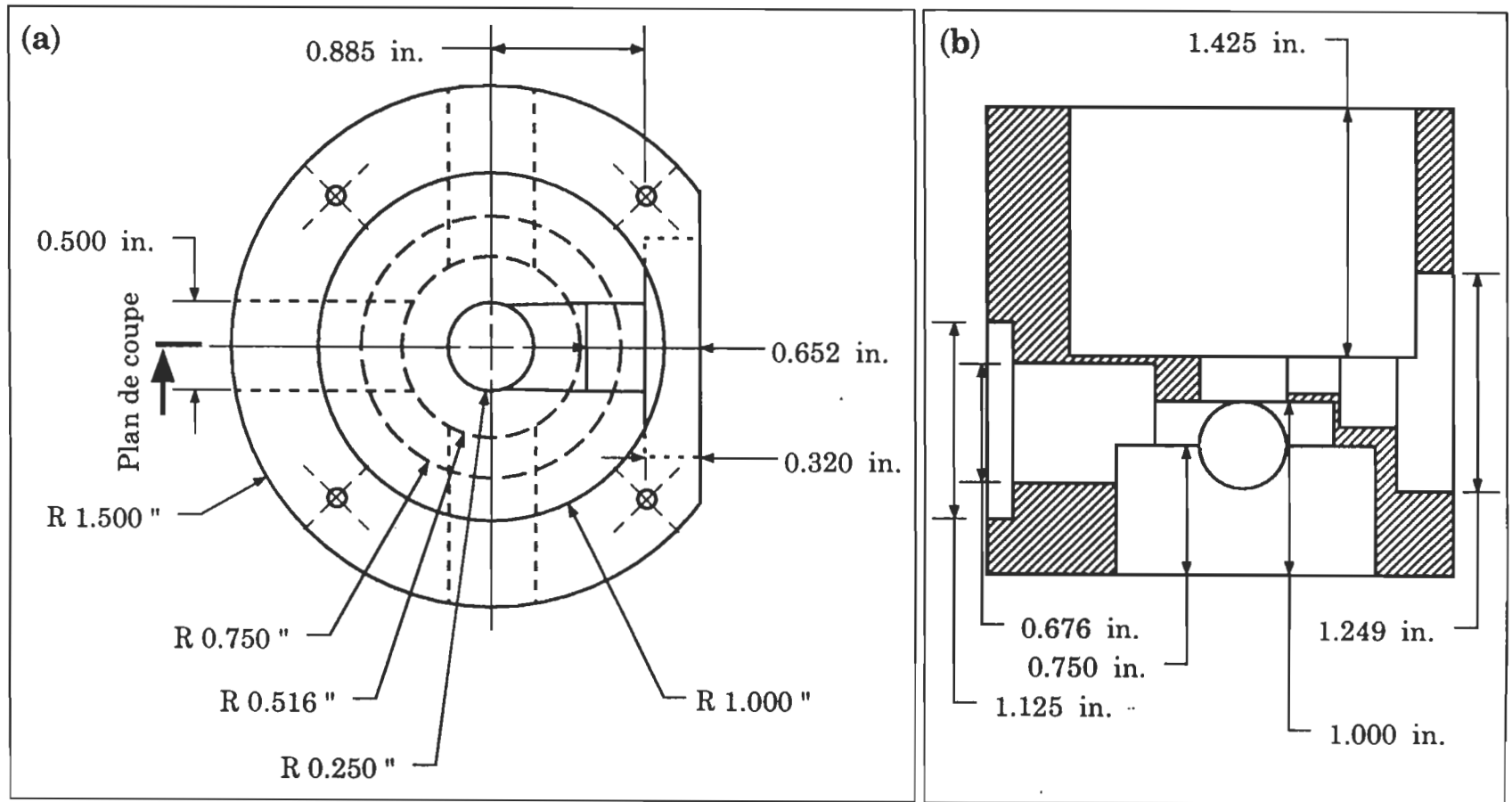


Figure 10.2: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] de la tête AFM.

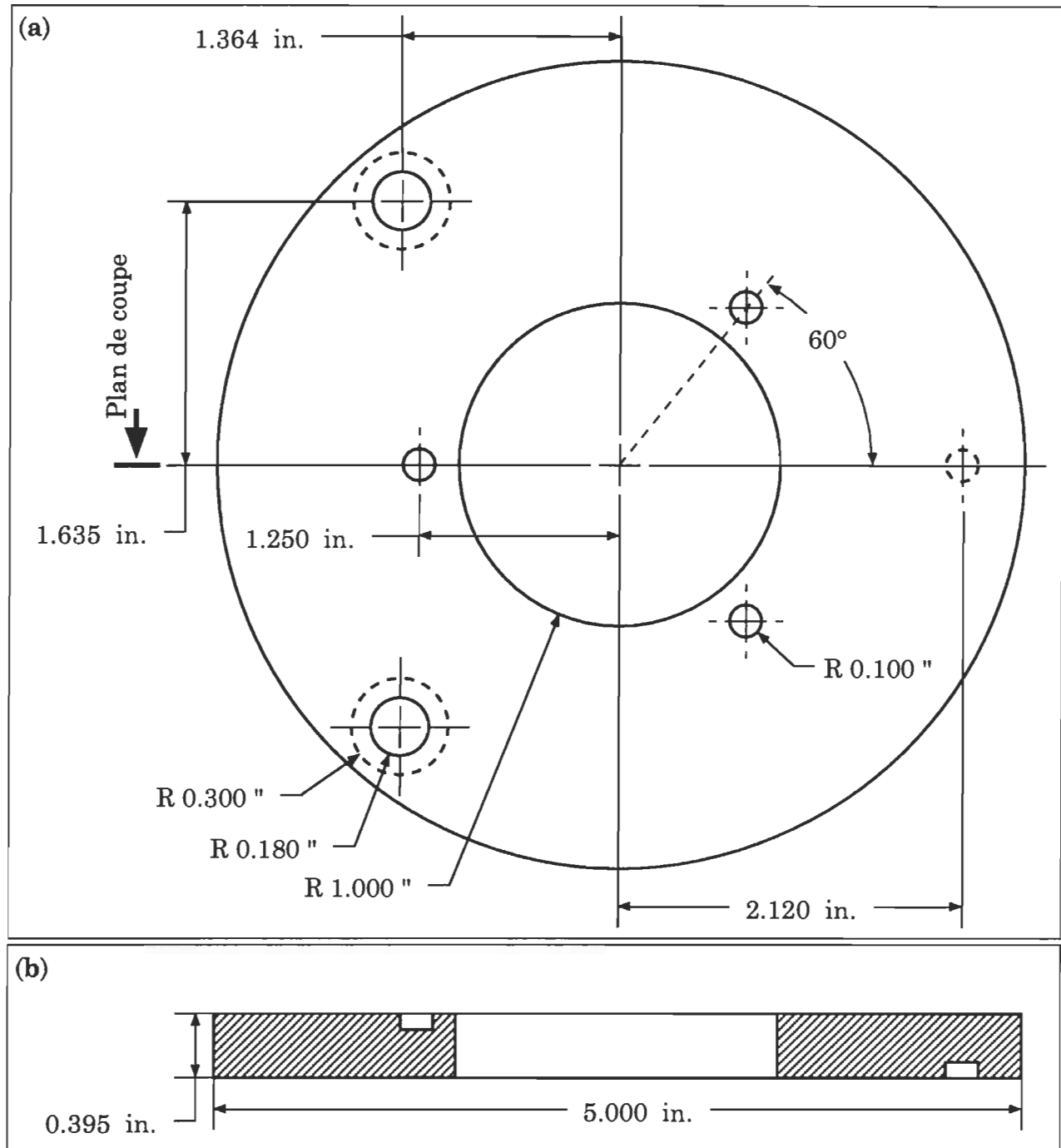


Figure 10.3: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] du support mobile de la tête AFM.

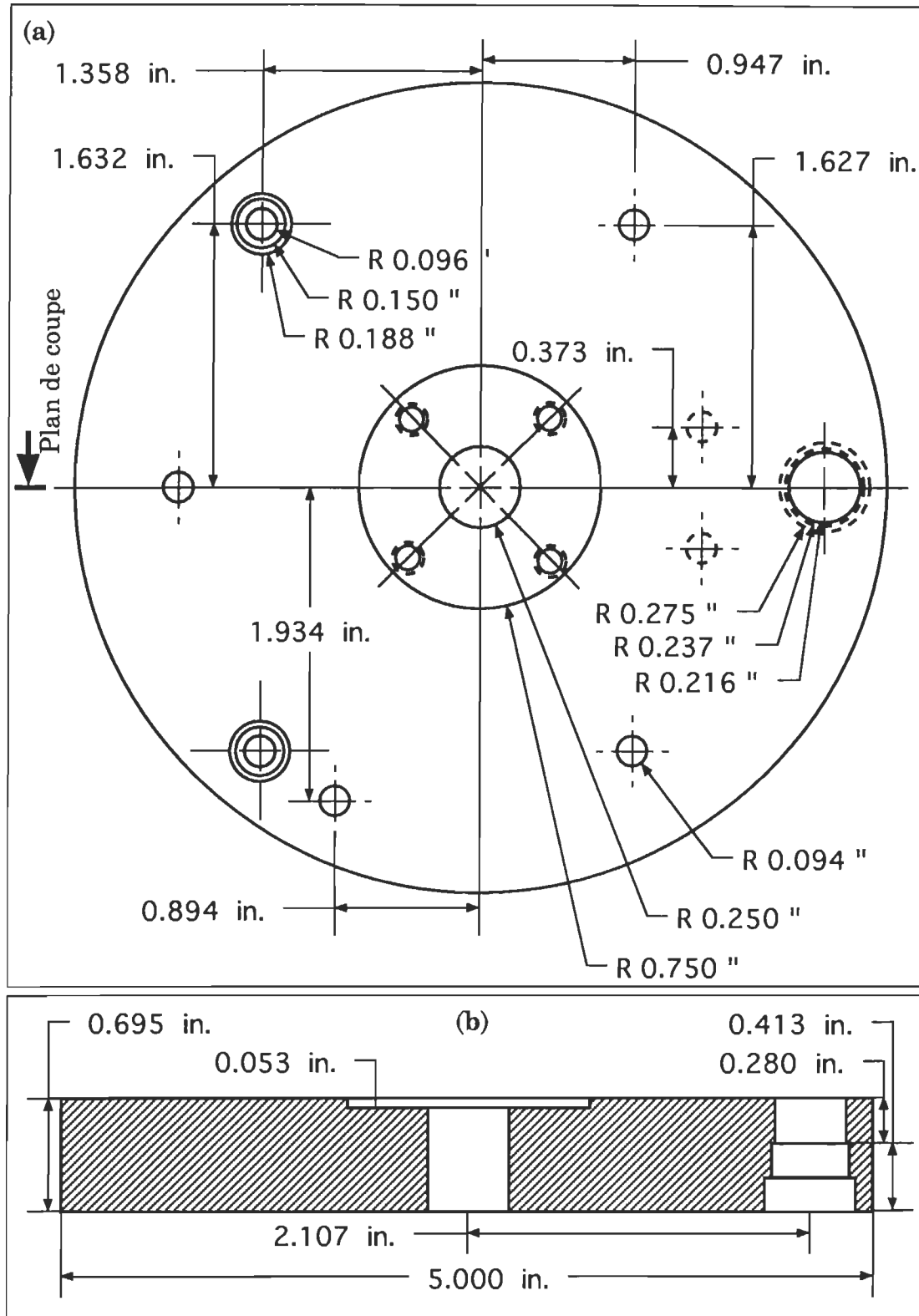


Figure 10.4: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] du support fixe de la tête AFM.

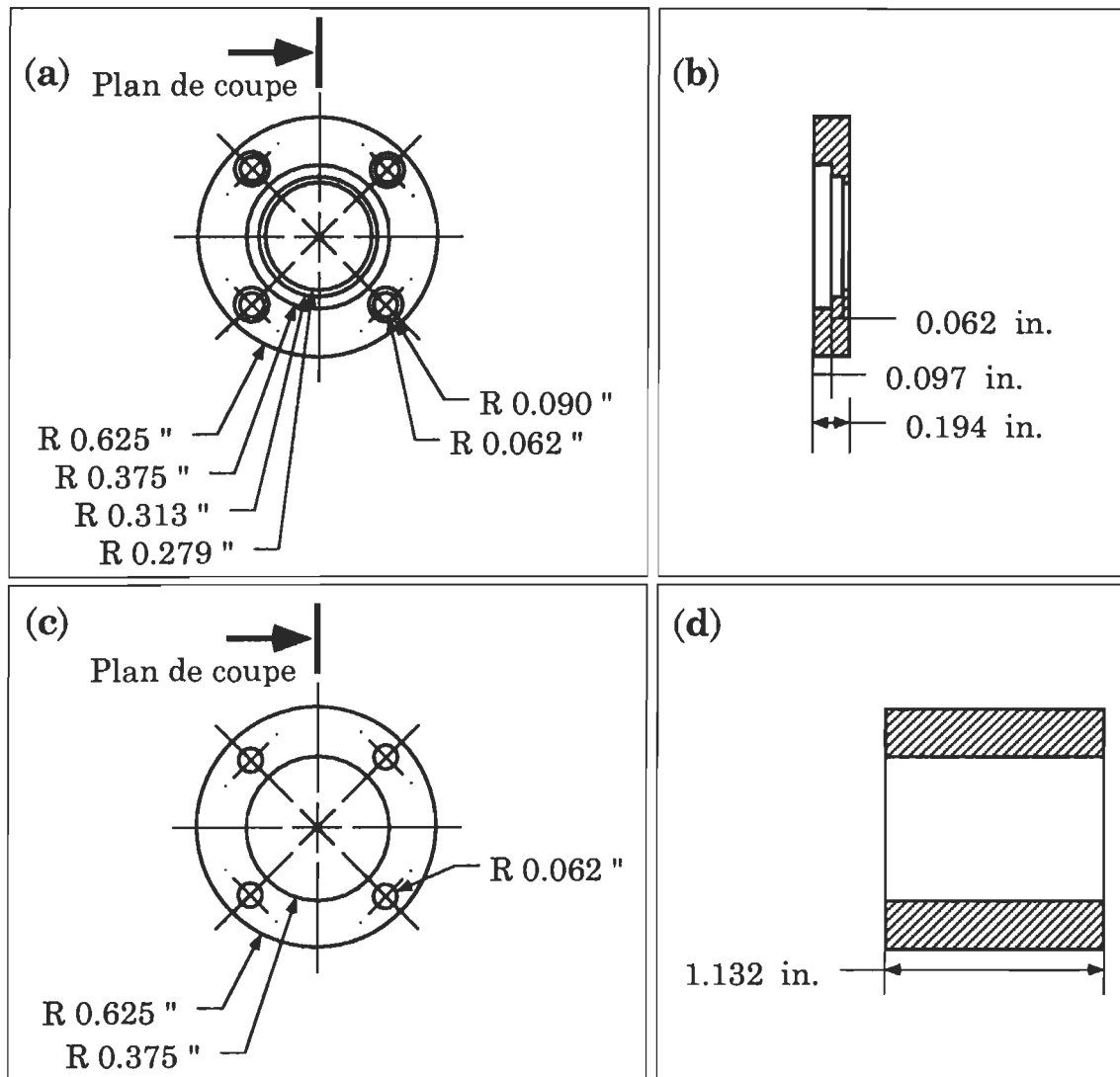


Figure 10.5: Vue de dessus [a] et vue de coupe [b] de l'anneau qui supporte le tube piézo-électrique. Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de dessus et de coupe de l'espaceur fixé au support fixe de la tête AFM.

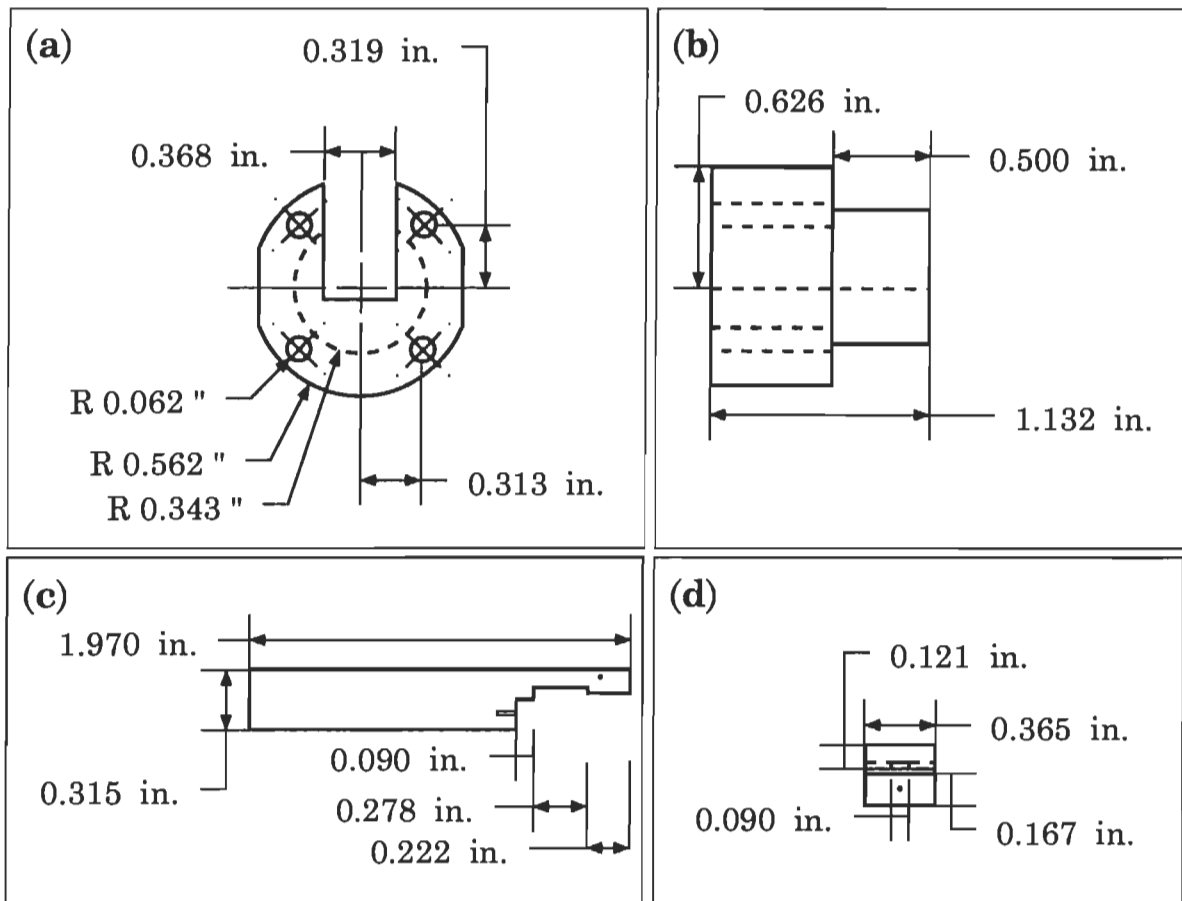


Figure 10.6: Vue de face [a] et vue de gauche [b] du guide du porte pointe.  
Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de face et de droite du porte pointe.

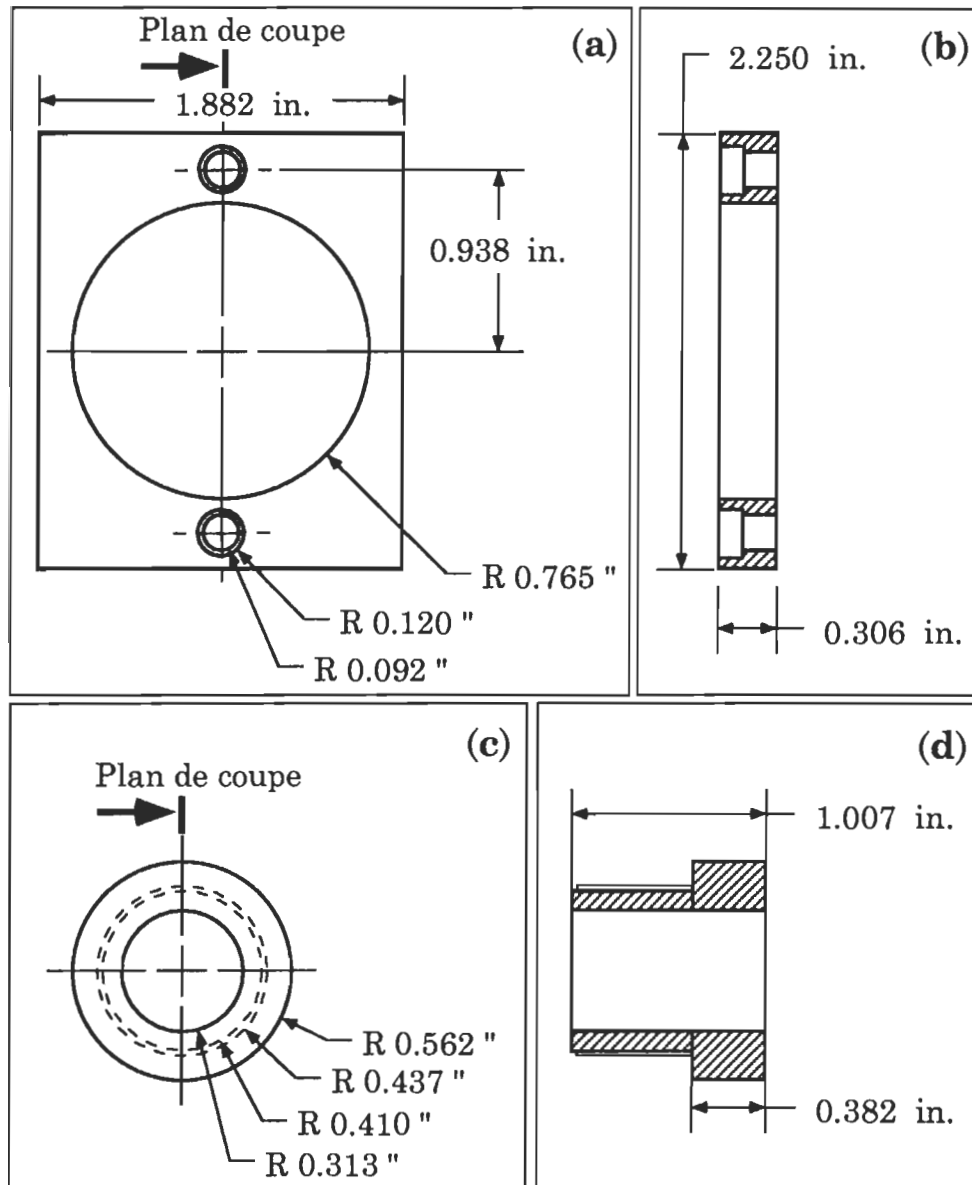


Figure 10.7: Vue de face [a] et vue de coupe [b] du support du système de translation de la photodiode. Les schémas [c] et [d] représentent respectivement les vues de face et de coupe du guide du tube de la photodiode.

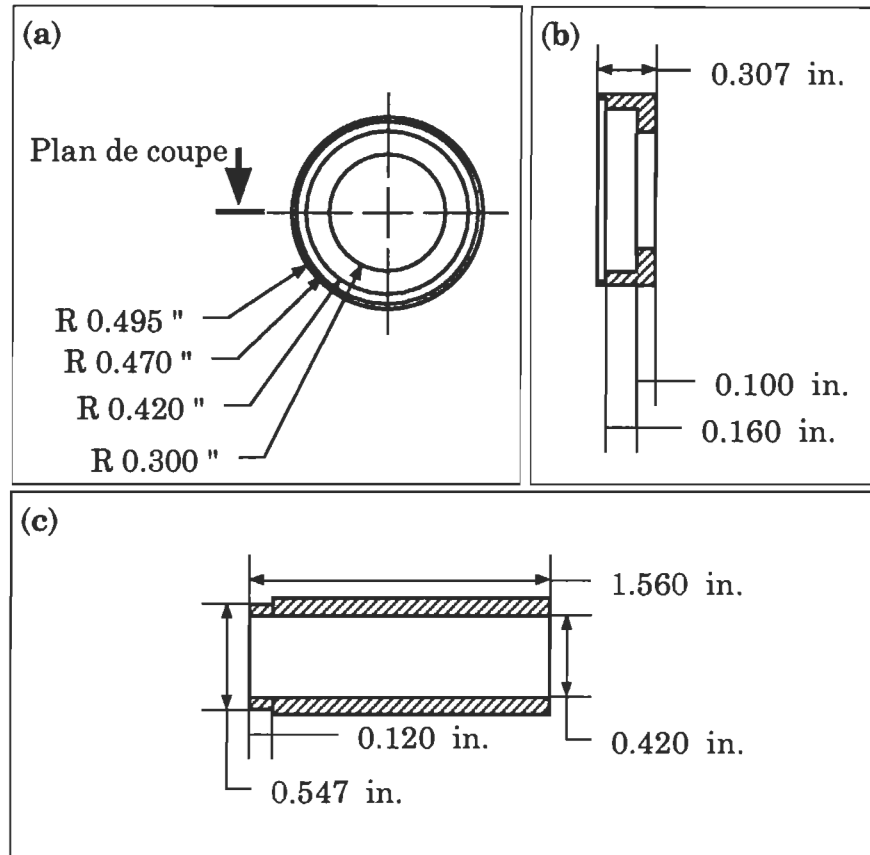


Figure 10.8: Vue de face [a] et vue de coupe [b] du support de la photodiode. La vue de coupe [c] représente le tube qui supporte les connexions électriques de la photodiode.